ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, [illegible], BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-[illegible], BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, [illegible]-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COHEN-[illegible], [illegible]-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, [illegible], FRANCK-GÖTTINGEN, [illegible], H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-[illegible], HAHN-BERLIN, v. HALBAN-FRANKFURT, [illegible], HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG, [illegible], HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, [illegible], LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-[illegible], LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, [illegible], MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, [illegible], PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, [illegible], SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-[illegible], TAYLOR-[illegible], SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, v. WARTENBERG-[illegible], [illegible]-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, [illegible]-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

[illegible] BAND, 3/4. HEFT

[illegible]



LEIPZIG [illegible] · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

[illegible]

Inhalt.

Seite

E. Lange und *J. Monheim*, Über elektrolytische Peltier-Wärmen und ihre Messung mittels isotherm-adiabatischer Differentialcalorimeter. [illegible] Mitteilung über thermochemische Untersuchungen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 8. 30) . . . 177

T. Erdey-Grúz und *M. Volmer*, Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 30) . . . 203

Otto Erbacher und *Kurt Philipp*, Über die Trennung von Elementen bei gewichtslosen Mengen. (Eingegangen am 8. 8. 30) . . . 214

Erich Heymann und *Erich Boye*, Die Adsorption in Lösungen im Zusammenhang mit den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels. I. (Mit 15 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 8. 30) . . . 219

R. Signer, Über hochpolymere Verbindungen. XLIII. Über die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide. (Mit 15 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 8. 30) . . . 257

A. Magnus, *H. Giebenhain* und *H. Velde*, Calorimetrische Bestimmungen von Adsorptionswärmen. Adsorption von Schwefeldioxyd an Holzkohle. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 30) . . . 285

P. P. Kosakewitsch und *N. A. Ismailow*, Adsorptionsbeeinflussung, Aktivität und Solvation in Salzlösungen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 7. 30) . . . 295

J. Krustinsons, Einfluss der Korngrösse auf den Dissoziationsdruck fester Stoffe. Rotes Quecksilberoxyd. Doppelspat. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 8. 30) . . . 310

Bücherschau.

S. C. Lind, The chemical effects of α-particles and electrons . . . 317
R. C. Tolman, Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry . . . 317
M. Born und P. Jordan, Elementare Quantenmechanik . . . 319
O. Halpern und H. Thirring, Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften VII, VIII) . . . 319
E. U. Condon and P. M. Morse, Quantum Mechanics . . . 319
K. A. Hoepfner, Untersuchungen über die Viscosität bituminöser Stoffe und deren gesetzmäßige Zusammenhänge. Mitteilungen der Strassenbauforschungsstelle Ostpreussen an der Technischen Hochschule Danzig, Heft 2 . . . 320

Berichtigung . . . 320

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

J. J. Bikerman, Eine Hypothese betreffend den Quellungsdruck. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 3. 9. 30.)

N. A. Puschin und *T. Pinter*, Die Viscosität der Mischungen von Äthylacetat mit Piperidin. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 9. 30.)

Friedrich L. Hahn und *Rudolf Klockmann*, Die höheren Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure und der Borsäure. (Eingegangen am 12. 9. 30.)

Über elektrolytische Peltier-Wärmen und ihre Messung mittels isotherm-adiabatischer Differentialcalorimetrie.

Von

E. Lange und J. Monheim.

26. Mitteilung über thermochemische Untersuchungen[1]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 8. 30.)

Die an stromdurchflossenen umkehrbaren Elektroden auftretenden „elektrolytischen PELTIER-Wärmen“ π werden im Zusammenhang mit anderen thermodynamischen Grössen der galvanischen Zelle diskutiert. Nach einem Überblick über die bisherigen Messungen folgen einige spezielle Bemerkungen über die zur Untersuchung von π gewählte Elektrode Hg/Hg_2^{++}. Die angewandte Messmethode mittels eines isotherm-adiabatischen Differentialcalorimeters wird erläutert. Zur Untersuchung gelangen Hg-Elektroden in Quecksilbernitratlösungen verschiedener Konzentration und die Normalkalomelelektrode. Zum Schluss werden die tabellarisch zusammengestellten Resultate diskutiert. Die gewonnenen π-Werte werden, im Einklang mit bedingungsweise ableitbaren theoretischen Erwartungen, mit steigender Metallionenkonzentration positiver. Elektrolytische PELTIER-Effekte an Elektroden zweiter Art enthalten unter anderem die letzte Lösungswärme des betreffenden Bodenkörpers.

I. Die örtliche Aufteilung der thermodynamischen Grössen der galvanischen Zelle und die elektrolytischen Peltier-Wärmen.

Die Thermodynamik der galvanischen Zelle liefert eine strenge Aussage über den Zusammenhang zwischen deren thermodynamischen Grössen, also vor allem $\Delta \mathfrak{F}_p$ und $T \cdot \Delta S$, die sich in bekannter Weise auf die in ihr sich abspielenden chemischen Reaktionen beziehen, wobei $\Delta \mathfrak{F}_p$ bei z-wertigen Ionenbildnern mit der messbaren EMK E der Zelle nach der Formel

$$\Delta \mathfrak{F}_p = z \cdot F \cdot E \tag{1}$$

zusammenhängt.

Es ist üblich und zweckmässig, diese Gesamtpotentialdifferenz E der Zelle in ihre (im allgemeinen vier) einzelnen Potentialsprünge $\Delta\varphi$ aufzuteilen (Fig. 1):

$$E = {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi + {}^{\mathrm{II}}\Delta^{\mathrm{III}}\varphi - {}^{\mathrm{IV}}\Delta^{\mathrm{III}}\varphi + {}^{\mathrm{IV}}\Delta^{\mathrm{I}}\varphi, \tag{2}$$

[1]) Weiterhin zitiert als Nr. 26. Frühere Arbeiten zusammengestellt in Nr. 19: Z. physikal. Ch. (A) 148, 97. 1930.

wobei ${}^{I}\Delta^{II}\varphi$ und ${}^{IV}\Delta^{III}\varphi$ die beiden Phasengrenzpotentiale Metall/Elektrolyt, ${}^{II}\Delta^{III}\varphi$ das Flüssigkeitspotential und ${}^{IV}\Delta^{I}\varphi$ das Galvanipotential zwischen den beiden sich berührenden Elektrodenmetallen darstellen.

Abgesehen von den näherungsweise berechenbaren und indirekt bestimmbaren Flüssigkeitspotentialen[1]) sind wir allerdings über die Absolutwerte einzelner Potentialsprünge heute noch nicht unterrichtet. Dagegen kann man rein theoretisch mittels der definitionsmässig festlegbaren partiellen molaren freien Energien μ der für jede

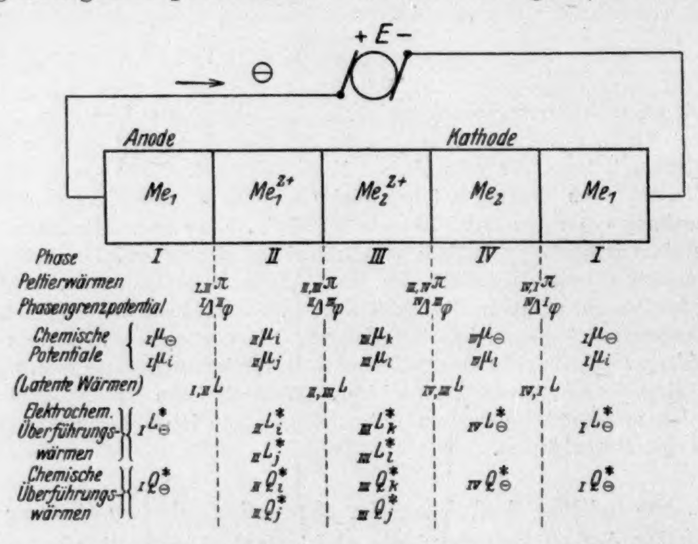


Fig. 1. Schema der charakteristischen thermodynamischen Grössen einer galvanischen Zelle.

einzelne Phasengrenze potentialbestimmenden Ladungsträger (Ionen, Elektronen) in bekannter Weise allgemeine thermodynamische Grundgleichungen[2]) aufstellen:

$$\Delta\mu = -z \cdot F \cdot \Delta\varphi. \tag{3}$$

Im besonderen ist (vor allem in verdünnten Lösungen) noch die Konzentrationsabhängigkeit $\frac{d\,\Delta\mu}{dc}$ und damit die der entsprechenden $\Delta\varphi$-Werte überschaubar.

---

[1]) Vgl. eine neue Untersuchung über die Brauchbarkeit der Hendersonschen Formel von V. Plettig, Ann. Physik (5) **5**, 735. 1930; siehe auch P. Henderson, Z. physikal. Ch. **59**, 118. 1907. [2]) Vgl. hierzu auch E. Lange und K. P. Miščenko, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930. Künftig zitiert als Nr. 25.

In Analogie zu der Gesamtgleichung

$$z \cdot F \cdot T \frac{dE}{dT} = - T \cdot \Delta S \tag{4}$$

kann man formal auch die auf die einzelnen Phasengrenzen bezogenen Teilbeziehungen aufstellen, z. B.

$$z \cdot F \cdot T \cdot \frac{d\,{}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi}{dT} = T \cdot \frac{d}{dT}({}_{\mathrm{II}}u - {}_{\mathrm{I}}\mu) = - T({}_{\mathrm{II}}s - {}_{\mathrm{I}}s). \tag{5}$$

Mit der latenten Wärme ${}_{\mathrm{I,II}}L$, die bei reversiblem Übergang von 1 Mol Ladungsträger aus der Phase I durch die Phasengrenze hindurch in die Phase II in einem nur aus Phase I und II bestehenden, im übrigen isolierten Gesamtsystem abgegeben wird, hängen diese Teilbeträge nach (5) jedoch nicht ohne weiteres zusammen, sondern es folgt dann, wie an anderer Stelle[1]) dargelegt worden ist, z. B. für das uns besonders interessierende System Metall/Lösung (Indices m, l) als wenigstens prinzipiell messbare Grösse:

$$\left.\begin{aligned} {}_{m,l}L = - T \cdot \left[\left(\frac{\partial\, {}_m\mu}{\partial T}\right)_e + z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial\, {}_m\chi}{\partial T}\right)_e + z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial\, {}_m\psi}{\partial T}\right)_e\right] \\ + T \cdot \left[\left(\frac{\partial\, {}_l\mu}{\partial T}\right)_e + z \cdot F \left(\frac{\partial\, {}_l\chi}{\partial T}\right)_e + z \cdot F \left(\frac{\partial\, {}_l\psi}{\partial T}\right)_e\right]. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

In ${}_{m,l}L$ spielen also unter anderem die Temperaturkoeffizienten der Doppelschichtpotentiale χ der einzelnen Phasen $\left(\frac{\partial\, {}_m\chi}{\partial T}\right)_e$, $\left(\frac{\partial\, {}_l\chi}{\partial T}\right)_e$ eine Rolle, so dass die ${}_{\mathrm{I,II}}L$- bzw. ${}_{m,l}L$-Werte, genau wie die Voltapotentiale und die realen Austrittsenergien der Ionen und Elektronen für die betreffenden Phasen, auch von den im allgemeinen unübersichtlichen Oberflächeneffekten (${}_m\chi$, ${}_l\chi$) abhängen.

Nun treten bekanntlich bei reversiblem stationärem Stromfluss an elektrochemischen Phasengrenzen Wärmeeffekte auf, die man allgemein als PELTIER-Wärmen π bezeichnet. Diese π-Werte sind in der bisherigen Literatur bisweilen ohne weiteres mit den Temperaturkoeffizienten der Phasengrenzpotentiale nach der Beziehung

$$z \cdot F \cdot \pi = z \cdot F \cdot T \cdot \frac{d\,\Delta\varphi}{dT}$$

in Verbindung gebracht worden. Zunächst sei daran erinnert[1]), dass weder diese einfache Beziehung ohne weiteres gültig zu sein braucht,

[1]) Nr. 25, S. 32ff. Daselbst auch Erläuterungen einiger im folgenden verwendeter Sonderbezeichnungen.

noch dass die π-Werte den ${}_{\mathrm{I,II}}L$-Werten entsprechen. Denn beim Auftreten von ${}_{\mathrm{I,II}}L$ sind mit dem Ladungsdurchtritt zugleich Änderungen der Überschussladungen der beiden Phasen und damit wieder sekundäre Wärmeeffekte durch Dilatations- oder Kontraktionswärmen[1]) verbunden, während beim Auftreten von π solche von $\frac{\partial \chi}{\partial T}$ und $\frac{\partial \varphi}{\partial T}$ abhängige Zusatzeffekte nicht vorkommen; denn die beim PELTIER-Effekt in die neue Phase eintretenden Ladungsträger wandern innerhalb dieser Phase von der Eintrittsstelle fort und verlassen sie wieder an der anderen Phasengrenze.

Wie früher näher dargelegt, dürften mit dieser Abwanderung, genauer gesagt, mit der einseitigen Ladungsverschiebung innerhalb einer homogenen Phase, analog der zusammenfassenden Darlegung von C. WAGNER, sogenannte elektrochemische Überführungswärmen L^* verbunden sein, die am Ursprungsort und an der Endstelle des betreffenden Ladungsträgers als örtlich begrenzte Wärmetönungen mit negativem bzw. positivem Vorzeichen auftreten. Diese für die jeweilige Phase und für den jeweiligen z_i-wertigen Ladungsträger i charakteristischen, molaren Überführungswärmen L_i^* kann man[2]) zweckmässig in einen nichtelektrischen, rein chemischen[3]) Anteil Q_i^* und in elektrische Zusatzeffekte zerlegen nach

$$L_i^* = Q_i^* + z_i \cdot F \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_e + z_i \cdot F \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_e. \quad (7)$$

Insgesamt ergibt sich für die anodisch abgegebene Wärme $z \cdot F \cdot {}_{m,l}\pi$ an einer Phasengrenze Metall/Lösung ($\mathfrak{n}_{\mathrm{Kat}}$, $\mathfrak{n}_{\mathrm{An}}$ = Überführungszahlen der z-wertigen Kationen bzw. Anionen)

$$z \cdot F \cdot {}_{m,l}\pi = z \cdot F \cdot T \frac{d({}_m\varphi - {}_l\varphi)}{dT} - z \cdot {}_mQ_{\ominus}^* - \mathfrak{n}_{\mathrm{Kat}} \cdot {}_lQ_{\mathrm{Kat}}^* + \mathfrak{n}_{\mathrm{An}} \cdot {}_lQ_{\mathrm{An}}^*. \quad (8)^4)$$

1) Nr. 25, S. 34 bis 35. 2) Das Verhältnis der von C. WAGNER früher (Ann. Physik (5) 3, 637. 1929) behandelten Grösse Q^* zu den hier gebrauchten zwei Grössen L^* und Q^* ist bereits bei E. LANGE und K. P. MIŠČENKO, loc. cit., S. 35/36 genau dargelegt. Die von C. WAGNER (Ann. Physik (5) 6, 380. 1930) diesbezüglich angegebene Formel (17b) stimmt vollkommen mit unserer hier zum Ausdruck gebrachten Auffassung (7) überein. 3) Selbstverständlich sind diese „chemisch" durch das Medium bedingten Anteile nach unseren heutigen atomtheoretischen Kenntnissen letzten Endes auch wieder „elektrischer" Natur. 4) Zu dem früheren Hinweis (LANGE-MIŠČENKO, loc. cit. S. 37, Fussnote 1), dass in der von C. WAGNER angegebenen Formel (37) für die PELTIER-Wärme (Ann. Physik (5) 3, 670. 1929) das Glied $\frac{d\Phi}{dT}$ sich erübrigt, vgl. die neuere Arbeit von C. WAGNER (Ann. Physik (5) 6, 370. 1930, besonders S. 377ff.).

${}_{m,l}\pi$ hängt also nach (8) allerdings mit dem Temperaturkoeffizienten des Phasengrenzpotentials oder, was gleichbedeutend ist, mit der Differenz der Temperaturkoeffizienten der rein chemischen Potentiale μ, d. h. mit den partiellen Entropien zusammen. Ausserdem umfasst aber die Beziehung (8) noch einige Ausdrücke, in denen die „nichtelektrischen" Q^*-Werte vorkommen, während die in den Gleichungen (6) und (7) noch vorhandenen elektrischen Glieder gerade durch die Verknüpfung von ${}_{\mathrm{I,II}}L$ mit L^* herausgefallen sind.

Jedenfalls sind die ${}_{m,l}\pi$-Werte, im Gegensatz zu den L^*-Werten, von χ-Potentialen, also von Oberflächeneffekten, unabhängig. Ein Widerspruch mit der für die gesamte galvanische Zelle geltenden HELMHOLTZ-GIBBSschen Gleichung[1]) und mit (4) besteht durch das Hereinspielen von Q^*-Werten nicht, da diese innerhalb jeder Phase an deren beiden Grenzen in gleicher Grösse und mit entgegengesetztem Vorzeichen auftreten, zusammengenommen also herausfallen, so dass für die ganze Zelle übrig bleibt (bezogen auf z-wertige Ladungsträger)

$$\left.\begin{aligned} &{}_{\mathrm{I,II}}\pi + {}_{\mathrm{II,III}}\pi + {}_{\mathrm{III,IV}}\pi + {}_{\mathrm{IV,I}}\pi \\ &\quad = T\cdot\left(\frac{d\,{}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi}{dT} + \frac{d\,{}^{\mathrm{II}}\Delta^{\mathrm{III}}\varphi}{dT} - \frac{d\,{}^{\mathrm{IV}}\Delta^{\mathrm{III}}\varphi}{dT} + \frac{d\,{}^{\mathrm{IV}}\Delta^{\mathrm{I}}\varphi}{dT}\right) \\ &\quad = T\cdot\frac{dE}{dT} \\ &\quad = -\frac{T\cdot\Delta S}{z\cdot F}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Über die Natur von Q^* lässt sich heute allerdings noch wenig Bestimmtes sagen[2]). Es scheint vieles darauf hinzudeuten, dass die Q^*-Werte nicht gross sind. Falls unter Umständen Q^* praktisch gleich Null ist, so würde Gleichung (8) zu

$$z\cdot F\cdot{}_{m,l}\pi = z\cdot F\cdot T\cdot\frac{d({}_m\varphi - {}_l\varphi)}{dT} \tag{10}$$

vereinfacht werden, d. h. die elektrolytische PELTIER-Wärme würde dann, wie bisher meist angenommen, unmittelbar mit dem

[1]) Eine neuere Literaturzusammenstellung über die Prüfung der HELMHOLTZ-GIBBSschen Gleichung an der gesamten galvanischen Zelle befindet sich z. B. bei KREMANN-MÜLLER (Handb. d. allgem. Chemie VIII, 1, S. 17ff. 1930. [2]) Über die Bedeutung von Q^* für den LUDWIG-SORET-Effekt vgl. vor allem C. WAGNER, loc. cit., S. 649, ferner von früheren Arbeiten u. a. W. DUANE, Wied. Ann. 65, 375. 1898. E. PODSZUS, Ann. Physik 27, 859. 1908. E. D. EASTMEN, J. Am. chem. Soc. 48, 1482. 1926. J. CHIPMAN, J. Am. chem. Soc. 48, 2577. 1926.

Temperaturkoeffizienten $\frac{d^m \Delta^l \varphi}{dT}$ des betreffenden Galvanipotentials zusammenhängen.

Was dieses anbelangt, so gilt bekanntlich für verdünnte Lösungen nach der einfachen NERNSTschen Formel

$$\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_0 + \frac{RT}{zF}\cdot \ln c_{Me_1^+} \tag{11}$$

und

$$\frac{d\Delta\varphi_1}{dT} = \frac{d\Delta\varphi_0}{dT} + \frac{R}{zF}\cdot \ln c_{Me_1^+} + \frac{RT}{zF}\cdot\frac{d \ln c_{Me_1^+}}{dT}, \tag{12}$$

wobei das letzte Glied bei Elektroden erster Art gleich Null gesetzt werden kann. Bei Elektroden zweiter Art, z. B. bei einem binären Elektrolyten als Bodenkörper, ist $\frac{d \ln c_{Me^+}}{dT}$ gleich $\frac{d \ln (\text{Lösl. Prod.})}{dT}$ und daher gleich $-\frac{\Lambda_s}{RT^2}$, wobei Λ_s die molare letzte Lösungswärme des Bodenkörpers ist. Enthält 1 Mol Bodenkörper ν Mol der betreffenden z-wertigen Me-Ionen, so ist in (12) $\frac{\Lambda_s}{\nu}$ statt Λ_s einzusetzen.

Ferner ergibt sich für zwei Konzentrationen $c_{Me_1^+}$ und $c_{Me_2^+}$

$$\frac{d\Delta\varphi_1}{dT} - \frac{d\Delta\varphi_2}{dT} = \frac{R}{zF}\cdot \ln \frac{c_{Me_1^+}}{c_{Me_2^+}} + \frac{RT}{zF}\cdot\frac{d \ln \frac{c_{Me_1^+}}{c_{Me_2^+}}}{dT}. \tag{13}$$

Unter der Voraussetzung, dass Q^* praktisch gleich Null wäre, würde man aus (12) mittels (10) für die elektrolytische PELTIER-Wärme einer Elektrode erster Art erhalten

$$z\cdot F\cdot {}_{m,l}\pi = z\cdot F\cdot T\cdot \frac{d\Delta\varphi_0}{dT} + RT\cdot \ln c_{Me_1^+} \tag{14}$$

und für eine Elektrode zweiter Art

$$z\cdot F\cdot {}_{m,l}\pi = z\cdot F\cdot T\cdot \frac{d\Delta\varphi_0}{dT} + RT\cdot \ln c_{Me_1^+} - \frac{\Lambda_s}{\nu}. \tag{15}$$ [1]

Bei Elektroden erster Art kann man über die Absolutgrösse und das Vorzeichen von π[2]) nicht nur wegen eines etwaigen Einflusses von Q^*, sondern auch wegen der individuellen Natur von $\frac{d\Delta\varphi_0}{dT}$ nichts

[1]) In Analogie hierzu werden bei Elektrolysen mit sekundären chemischen Reaktionen an den einzelnen Elektroden in den PELTIER-Wärmen stets die entsprechenden latenten Wärmetönungen enthalten sein. Auch diese Effekte müssten sich zugleich in der elektrolytischen Thermokraft bemerkbar machen. [2]) Im folgenden wird im Text statt ${}_{m,l}\pi$ nur mehr π geschrieben werden.

Allgemeines aussagen. Bei Elektroden zweiter Art hängt π nach (15) auch noch wegen Λ_s von der Art des Systems individuell ab, und zwar ist es, da meist $\Lambda_s < 0$, trotz kleiner Metallionenkonzentration unter Umständen positiv.

Wenn sich somit in beiden Fällen über den Absolutwert von π nichts vorhersagen lässt, so ergibt sich doch, falls wenigstens $\frac{dQ^*}{dc} \approx 0$, seine Konzentrationsabhängigkeit z. B. für zwei Konzentrationen $c_{Me_1^+}$ und $c_{Me_2^+}$ zu

$$z \cdot F \cdot ({}_{m,l_1}\pi - {}_{m,l_2}\pi) = RT \cdot \ln \frac{c_{Me_1^+}}{c_{Me_2^+}}. \tag{16}$$

Dann sollte also die anodische π-Wärme bei 25° C mit steigender Metallionenkonzentration pro Zehnerpotenz um 1·36 kcal/Mol zunehmen. Dies gilt auch für Elektroden zweiter Art, soweit Λ_s bei beiden Konzentrationen gleich gross ist.

Bei nicht ideal verdünnten Lösungen kommt in (16), abgesehen von einem Ersatz des Quotienten $\frac{c_{Me_1^+}}{c_{Me_2^+}}$ durch $\frac{a_1}{a_2}$ (a = Aktivität), noch ein Glied $RT^2 \cdot \frac{d \ln \frac{f_{a_1}}{f_{a_2}}}{dT}$ mit den Aktivitätskoeffizienten f_{a_1} und f_{a_2} hinzu, das mit der Differenz der differentialen Lösungswärmen des betreffenden Elektrolyten in beiden Lösungen eng zusammenhängt.

Unabhängig von obigen vereinfachenden Annahmen über Q^* soll nach Bouty[1]) noch ein Zusammenhang zwischen der elektrolytischen Peltier-Wärme und der EMK $\frac{d\varepsilon}{dT}$ einer entsprechenden elektrolytischen Thermokette bestehen, analog der von W. Thomson (1856) stammenden Beziehung für die Phasengrenze Me/Me[2]), also

$$z \cdot F \cdot {}_{m,l}\pi = z \cdot F \cdot T \cdot \frac{d\varepsilon}{dT}, \tag{17}$$

deren thermodynamische Ableitung sich allerdings auf die Annahme stützt, dass die unvermeidliche Wärmeleitung in der Thermokette keine störende Rolle spielt[3]).

---

[1]) E. Bouty, J. Physique **9**, 313. 1880. [2]) Vgl. hierzu die Theorie von A. Sommerfeld (Naturw. **15**, 825. 1927. Z. Physik **47**, 1. 1928). Ferner z. B. W. Schottky, Handb. d. Exper. Phys. XIII, 2, S. 56. 1928. [3]) Diskussion dieser Frage z. B. bei H. A. Lorentz (Arch. Néerland. **20**, 129. 1885), L. Boltzmann (Ber. Wien. Akad. **96**, 1285. 1887), C. Wagner (loc. cit., S. 643).

Auf die vorausgehenden theoretischen Zusammenhänge wird später bei der Diskussion der bis jetzt bekannten Zahlenwerte noch zurückgekommen werden.

II. Bisherige Messungen von elektrolytischen Peltier-Wärmen.

Calorimetrisch lassen sich sowohl einzelne π-Werte einer galvanischen Zelle als auch Kombinationen von π messen. Insbesondere kann man im stationären Zustand auch sämtliche π-Werte einer Zelle zusammengenommen [vgl. Formel (9)], in Form der abgegebenen latenten Wärme $-T \cdot \Delta S$ der in der ganzen Zelle sich abspielenden Umsetzung, im Calorimeter bestimmen und das Ergebnis in üblicher Weise mit $z \cdot F \cdot T \cdot \frac{dE}{dT}$ oder weiterhin, in Verbindung mit $z \cdot F \cdot E$, auch mit der Änderung der Gesamtenergie vergleichen.

Über Einzelwerte von π liegen in der Literatur eine Reihe von Untersuchungen vor, bei denen es sich zum Teil nur um Messungen der Temperatureffekte an stromdurchflossenen Einzelelektroden, zum Teil aber auch um wirkliche Bestimmungen der auftretenden Wärmemengen handelt.

Die Erscheinung der elektrolytischen Peltier-Wärme an Einzelelektroden[1]) ist erstmalig von Mills 1877[2]) beschrieben worden, und zwar in Form der Änderung der Fadenstellung eines Quecksilberthermometers, dessen Quecksilberbehälter mit einem metallischen Überzug versehen war und als Kathode verwendet wurde. Allerdings sah Mills fälschlicherweise hierin die Wirkung einer Elektrostriktionserscheinung.

Zwei Jahre später wurde von Bouty[3]) über ähnliche Versuche berichtet, die er unabhängig von Mills begonnen hatte. Bouty erkannte jedoch die wesentliche Ursache und ihre Analogie zu der von Peltier 1854 für die Phasengrenze Me/Me entdeckten Erscheinung. Es geht bereits aus seinen Untersuchungen hervor, dass gegenüber den reinen Peltier-Effekten insofern wesentliche Unterschiede bestehen, als die elektrolytischen Effekte, die natürlich mit chemischen Umsetzungen an der betreffenden Phasengrenze verbunden sind, ein bis zwei Zehnerpotenzen grösser sein können. Vielleicht erscheint es aus historischen

[1]) Für die gesamte galvanische Zelle sind latente Wärmen, oder wie wir im obigen Sinn auch sagen könnten, Summen von Peltier-Wärmen, schon früher gemessen worden, z. B. von P. A. Favre, Ann. Chim. et Physique **36**, S. 33. 1852. **40**, 293. 1854. C. r. **63**, 369. 1866. **66**, 252. 1868. [2]) E. J. Mills, Pr. Roy. Soc. **26**, 504. 1877. [3]) E. Bouty, J. Physique 8, 289, 341. 1879. **9**, 306. 1880. **10**, 241. 1881. C. r. **89**, 146. 1879. **90**, 987. 1880. **92**, 868. 1881. Beibl. **3**, 807. **4**, 681.

und zum Teil auch aus sachlichen Gründen zweckmässig, für diesen von BOUTY erkannten Effekt die Bezeichnung PELTIER-Effekt im weiteren Sinne beizubehalten und ihn insbesondere als „elektrolytischen PELTIER-Effekt“ näher zu kennzeichnen. BOUTY hat auch als erster, wie oben erwähnt, die von THOMSON aufgestellte Beziehung zur Thermokraft $\pi = T \cdot \frac{d\varepsilon}{dT}$ auf die Phasengrenze Me/Me^{z+} übertragen und zugleich entsprechende Messungen der Temperaturabhängigkeit der EMK elektrolytischer Thermoketten ausgeführt[1]).

Als nächster befasste sich JAHN[2]) mit der Messung elektrolytischer PELTIER-Wärmen. Die später nach verbesserter Versuchsanordnung von ihm in einem Eiscalorimeter an verschiedenen Elektroden gemessenen π-Werte zeigen qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen von GILL[3]), der mit einem Kupferdraht-Widerstandsthermometer die zeitliche Temperaturänderung an mehreren stromdurchflossenen Elektroden verfolgte und zu relativen Ergebnissen für π gelangte.

Einwandfreier als die früheren Messungen dürften die von BRÄUER[4]) sein, der den π-Wert einer Kupferelektrode in einem nichtadiabatischen Calorimeter gemessen und mit einer entsprechenden elektrolytischen Thermokettenmessung verglichen hat.

GUGLIELMO[5]) benutzte zur calorimetrischen Bestimmung des elektrolytischen PELTIER-Effekts an *Zn*-Elektroden je ein Calorimeter für den Kathoden- und für den Anodenraum.

BRUŽS[6]) schliesslich, dessen Arbeiten nach Abschluss unserer Versuche veröffentlicht wurden, verwendete zu seinen Messungen von Temperatureffekten an einer grösseren Anzahl von Einzelelektroden eine Thermosäule, auf deren „kalten“ und „warmen“ Lötstellen jeweils gleichartige Elektrodenbleche, elektrisch davon isoliert, aufgekittet waren. Auf Grund einer annähernden Übereinstimmung in der Abstufung seiner Temperatureffekte verglichen mit anderen Messungen berechnete er aus seinen relativen Ergebnissen Absolutwerte von π.

In Tabelle 1 sind die bisher gemessenen, den oben genannten Arbeiten entnehmbaren absoluten Wärmeeffekte zusammengestellt.

---

[1]) E. BOUTY, J. Physique **9**, 229. 1880. [2]) H. JAHN, Wied. Ann. **25**, 49. 1885. **34**, 769. 1888. Z. physikal. Ch. **18**, 416. 1895. [3]) J. GILL, Wied. Ann. **40**, 115. 1890. Siehe auch Wied. Elektric. II, 342. 1894. [4]) P. BRÄUER, Z. physikal. Ch. **65**, 111. 1909. [5]) G. GUGLIELMO, Atti Linc. (5) **23**, 493. 1914. [6]) B. BRUŽS, Z. physikal. Ch. **145**, 283, 470. 1929. **146**, 356. 1929.

Tabelle 1. **Zusammenstellung der bisher gewonnenen elektrolytischen Peltier-Wärmen.**

Metall	Elektrolyt	Konzentration in Äqu./Liter	Temperatur in Grad C	Stromstärke in Amp.	An der Anode abgegebene Wärme $z \cdot F \cdot {}_{m,l}\pi$ in kcal/Mol[1]	Autor
Cu	$Cu(NO_3)_2$	3·6	~ 12	?	+ 9·68	Bouty 1880
Cu	$CuSO_4$	2	17—24	0·025—0·075	+ 11·1	Bružs 1929
Cu	$CuSO_4$	1·25	~ 25	0·1—1	+ 8·17	Gill 1890
Cu	$CuSO_4$	1·1	0	0·03	(+ 1·42)[2]	Jahn 1888
Cu	$CuSO_4$	1·1 (?)	0	?	+ 9·37	Jahn 1895
Cu	$CuSO_4$	1	17—24	?	+ 7·7	Bružs 1929
Cu	$CuSO_4$ / H_2SO_4	1 / 0·01	24—25	0·5	+ 8·93	Bräuer 1909
Cu	$CuSO_4$	0·2	17—24	?	+ 6·32	Bružs 1929
Zn	$ZnCl_2$	~11·5	~ 12	?	~ + 0·70	Bouty 1880
Zn	$ZnCl_2$	10	~ 12	?	~ + 3·2	„
Zn	$ZnCl_2$	8·5	~ 12	?	~ + 7·78	„
Zn	$ZnCl_2$	4	~ 12	?	+ 11·11	„
Zn	$ZnCl_2$	0·8—7·6	~ 12	?	+ 11·11	„
Zn	ZnJ_2	1·6	22·7	0·140	+ 8·1	Guglielmo 1914
Zn(Hg)	$Zn(NO_3)_2$	?	~ 12	?	+ 11·11	Bouty 1880
Zn	$ZnSO_4$	?	~ 12	?	+ 11·11[3]	„
Zn	$ZnSO_4$	5·6	22·7	0·140	+ 10·04	Guglielmo 1914
Zn	$ZnSO_4$	2	17—24	0·025—0·125	+ 8·48	Bružs 1929
Zn	$ZnSO_4$	1·25	~ 25	0·1—1	+ 9·57	Gill 1890
Zn	$ZnSO_4$	1·1	0	0·027	(+ 2·14)	Jahn 1888
Zn	$ZnSO_4$	1·1 (?)	0	?	+ 9·34	Jahn 1895
Zn	$ZnSO_4$	1	17—24	?	+ 7·70	Bružs 1929
Zn	$ZnSO_4$	0·3	17—24	0·025—0·125	+ 4·16	„
Cd	$CdSO_4$	?	~ 12	?	+ 9·22	Bouty 1880
Cd	$CdSO_4$	2	17—24	0·025—0·1	+ 6·62	Bružs 1929
Cd	$CdSO_4$	1·1	0	0·022	(— 4·29)	Jahn 1888
Cd	$CdSO_4$	1·1 (?)	0	?	+ 7·61	Jahn 1895
Cd	$CdSO_4$	0·96	~ 25	0·1—1	+ 7·94	Gill 1890
Pb	$Pb(NO_3)_2$ (+ HNO_3)	2	17—24	0·025—0·1	+ 4·7	Bružs 1929
Bi	$Bi(NO_3)_3$ (+ HNO_3)	3	17—24	?	+ 12·14	„
Ag	$AgNO_3$	1·6	17—24	0·02—0·2	— 2·62	„
Ag	$AgNO_3$	0·8	17—24	?	— 2·70	„
Ag	$AgNO_3$	0·55	0	0·037	(— 7·53)	Jahn 1888
Ag	$AgNO_3$	0·17	~ 25	0·1—1	— 3·14	Gill 1890
Ag	$AgNO_3$	0·1	17—24	0·01—0·04	— 5·97	Bružs 1929

[1]) Die angegebene Stellenzahl der π-Werte soll kein Ausdruck der Genauigkeit sein, sondern entspricht etwa der Angabe im Original. [2]) Die eingeklammerten Werte sind sicher fehlerhaft und nur der Vollständigkeit halber angegeben. [3]) Boutys Befunde an den Elektroden $Cu/CuSO_4$ und $Zn/ZnSO_4$ wurden qualitativ bestätigt durch J. L. Hoorweg (Wied. Ann. **9**, 569. 1880).

Tabelle 2. Auswahl einiger elektrolytischer Thermokräfte an Elektroden erster Art, zum Vergleich mit bisher gemessenen elektrolytischen PELTIER-Wärmen umgerechnet auf $z \cdot F \cdot T \cdot \frac{d\varepsilon}{dT}$.

Metall	Elektrolyt	Konzentration in Äqu./Liter	Temperaturbereich	Thermokraft $\frac{d\varepsilon}{dT}$ in Volt/Grad	$z \cdot F \cdot T \cdot \frac{d\varepsilon}{dT}$ in kcal/Mol ($T = 298°$)	Autor
Cu	$Cu(NO_3)_2$	3·7	~20—40	+0·000576	+ 7·92	EBELING 1887
Cu	$CuSO_4$	2	0—40	+0·000686	+ 9·44	MEYER 1888
Cu	$CuSO_4$	1·25	~20—40	+0·000580	+ 7·98	EBELING 1887
Cu	{ $CuSO_4$ / H_2SO_4 }	{ 1 / 0·01 }	0—14	+0·000689	+ 9·48	BRÄUER 1909
Cu	$CuSO_4$	0·16	0—40	+0·000643	+ 8·84	MEYER 1888
Zn	$ZnCl_2$	0·5	?	+0·000562	+ 7·73	GOCKEL 1885
$Zn(Hg)$	$ZnCl_2$	14·5	20—80	+0·000281	+ 3·86	HAGENBACH 1894
$Zn(Hg)$	$ZnCl_2$	5·01	20—80	+0·000648	+ 8·91	„
$Zn(Hg)$	$ZnCl_2$	2·01	20—80	+0·000632	+ 8·69	„
$Zn(Hg)$	$ZnCl_2$	0·67	20—80	+0·000652	+ 8·96	„
$Zn(Hg)$	$ZnCl_2$	0·09	20—80	+0·000801	+11·0	„
$Zn(Hg)$	$ZnCl_2$	?	0—60	+0·000766	+10·5	BOUTY 1880
Zn	ZnJ_2	0·5	?	+0·000602	+ 8·28	GOCKEL 1885
Zn	$ZnSO_4$	3·1	?	+0·000747	+10·3	GOCKEL 1890
Zn	$ZnSO_4$	0·22	?	+0·000889	+12·2	„
Cd	$CdSO_4$	1·58	50—80	+0·000732	+10·1	HAGENBACH 1894
Pb	$Pb(NO_3)_2$	0·5	?	+0·000267	+ 3·67	GOCKEL 1890
Ag	$AgNO_3$	?	10—30	−0·000182	− 1·25	BOUTY 1880

Die GILLschen Werte sind der von JAHN ausgeführten Umrechnung von relativen auf absolute Werte entnommen.

Wie die Zusammenstellung zeigt, sind bisher nur elektrolytische PELTIER-Wärmen an Elektroden erster Art gemessen worden. Die Effekte, die in Tabelle 1 stets als die an der Anode pro Mol entwickelte Wärme angegeben wurden, sind, mit Ausnahme der Silberelektrode und abgesehen von den nicht einwandfreien ersten Messungen von JAHN (1888), bei allen untersuchten Elektroden positiv. Soweit die offenbar noch ziemlich unsicheren Daten ein allgemeines Urteil zulassen, ist die Konzentrationsabhängigkeit von π in der Mehrzahl der Fälle positiv, wie man es auch unter den erwähnten vereinfachenden Annahmen nach (10) erwarten würde. Im übrigen lässt sich aber z. B. über die Temperaturabhängigkeit sowie über den etwaigen Einfluss des Anions nichts Allgemeines aussagen.

Es liegt nahe, die bis jetzt vorliegenden Messungen von $\frac{d\varepsilon}{dT}$ an elektrolytischen Thermoketten[1]) zum Vergleich heranzuziehen. Aus einer Zusammenstellung an anderer Stelle[2]) geht hervor, dass die Absolutwerte von Thermokräften der gemessenen Elektroden erster Art Grössen aufweisen, die nach (10) mit den in Tabelle 1 angegebenen Peltier-Wärmen nur bis auf meist etwa ± 2 kcal übereinstimmen, wie die in Tabelle 2 für diesen Vergleich getroffene Auswahl erkennen lässt. Eine strenge Bestätigung von Formel (17) kann hieraus nicht entnommen werden.

Unter Einbeziehung anderer $\frac{d\varepsilon}{dT}$-Messungen, vor allem an *Cu*-, *Zn*-, *Cd*- und *Pb*-Elektroden in verschiedenen Lösungen ihrer Salze, folgt, analog den Verhältnissen bei den elektrolytischen Peltier-Wärmen, dass die Thermokräfte in der Mehrzahl der Fälle mit steigender Metallionenkonzentration positiver werden. Auffallenderweise zeigt sich beim $ZnCl_2$ sowohl in π als auch in $\frac{d\varepsilon}{dT}$ eine umgekehrte Konzentrationsabhängigkeit. Einwandfreie genaue Daten an Elektroden erster Art sind aber bisher wohl weder auf calorimetrischem noch auf thermoelektrischem Weg erlangt worden, so dass bis heute weder strenge allgemeine Aussagen noch genaue Prüfungen theoretischer Überlegungen möglich sind.

III. Die Wahl des untersuchten Systems Hg/Hg_2^{++}.

Die vorliegende Arbeit erstreckt sich auf die experimentelle Messung elektrolytischer Peltier-Wärmen an der diesbezüglich noch

---

[1]) U. a.: E. Bouty, J. Physique **9**, 229. 1880. C. r. **90**, 919. 1880. Gore, Pr. Roy. Soc. **36**, 50. 1883. A. Gockel, Wied. Ann. **24**, 618. 1885. **40**, 450. 1890. **50**, 696. 1893. A. Ebeling, Wied. Ann. **30**, 530. 1887. G. Meyer, Wied. Ann. **33**, 281. 1888. K. A. Brander, Wied. Ann. **37**, 457. 1889. P. Chroustchoff und A. Sitnikoff, C. r. **108**, 937. 1889. W. Nernst, Z. physikal. Ch. **4**, 169. 1889. A. Hagenbach, Wied. Ann. **53**, 447. 1894. **58**, 21. 1896. G. W. Coggeshall, Z. physikal. Ch. **17**, 62. 1895. Th. W. Richards, Z. physikal. Ch. **24**, 39. 1897. P. Bräuer, Z. physikal. Ch. **65**, 111. 1909. H. A. Fales und W. A. Mudge, J. Am. chem. Soc. **42**, 2445. 1920. I. K. Gjaldbäk, Medd. Danske Selsk. **5**, Heft 9. 1924. S. P. L. Sörensen u. K. Linderström-Lang, C. r. Carlsberg **15**, Heft 6. 1924. I. M. Kolthoff und F. Tekelenburg, Rec. Trav. chim. **46**, 18. 1927. N. Bjerrum und A. Unmack, Medd. Danske Selsk. **9**, Heft 1, S. 35. 1929. Siehe auch Wied. Elektric. II, S. 304. 1894. W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie II, 1, S. 957. 1910. Kremann-Müller, loc. cit., S. 346.

[2]) J. Monheim, Diss., München 1930.

nicht untersuchten Phasengrenze Hg/Hg_2^{++} [1]), die in verschiedener elektrochemischer Hinsicht, z. B. auch kapillarelektrisch [2]), interessant ist. $2F \cdot \pi$ wurde an einigen $Hg/Hg_2(NO_3)_2$-Elektroden und an der Normalkalomelelektrode gemessen, zumal an solchen Elektroden zweiter Art bereits umfangreiche Untersuchungen der elektrolytischen Thermokräfte vorliegen [3]). Auf diese Weise liess sich ein Vergleich der π-Werte von calorimetrisch untersuchten Elektroden erster und zweiter Art desselben Metalls durchführen. Schliesslich versprach rein experimentell die Messung von $2F \cdot \pi$ an dem gewählten System Hg/Hg_2^{++} mit der zu beschreibenden gut geeigneten Methodik [4]) gewisse Vorteile gegenüber anderen Systemen, und zwar auf Grund der Homogenität und einwandfreien Oberflächenbeschaffenheit des Elektrodenmetalls und der geringen Polarisierbarkeit der Elektrode.

Die an der Anode sich abspielende Reaktion entspricht dem Vorgang

$$2Hg_{Me} \to Hg_2^{++}{}_{aq} + 2\ominus_{\text{im Metall}}. \tag{18}$$

In dem verwendeten Elektrolyt, z. B. in einer Lösung von

$$0{\cdot}005\, m\, Hg_2(NO_3)_2 + 0{\cdot}0001\, m\, HNO_3 + 1\, m\, KNO_3,$$

verteilt sich die Stromleitung auf von der Anode abwandernde Hg_2^{++}-, K^+- und H^+-Ionen sowie auf zuwandernde NO_3^--Ionen. Stellen $u_{Hg_2^{++}}$, u_{K^+}, u_{H^+}, $v_{NO_3^-}$ die betreffenden Beweglichkeiten dar, z die Wertigkeiten und $c_{Hg_2^{++}}$, c_{K^+}, c_{H^+}, $c_{NO_3^-}$ die betreffenden Ionenkonzentrationen (in Mol/Liter), so lautet unter Voraussetzung vollkommener Dissoziation und unter Berücksichtigung der Q^*-Werte (in cal/Mol) der theoretische Ausdruck für die abgegebene elektrolytische Peltier-Wärme an der Hg-Anode

$$\left.\begin{aligned} 2F \cdot {}_{m,l}\pi &= 2F \cdot T \cdot \frac{d({}_m\varphi - {}_l\varphi)}{dT} - 2\,{}_mQ^*_\ominus \\ &\quad - \frac{2}{\sum z_{\text{Kat}} \cdot c_{\text{Kat}} \cdot u + z_{\text{An}} \cdot c_{\text{An}} \cdot v}\,(c_{Hg_2^{++}} \cdot u_{Hg_2^{++}} \cdot {}_lQ^*_{Hg_2^{++}} + \\ &\quad c_{K^+} \cdot u_{K^+} \cdot {}_lQ^*_{K^+} + c_{H^+} \cdot u_{H^+} \cdot {}_lQ^*_{H^+} - c_{NO_3^-} \cdot v_{NO_3^-} \cdot {}_lQ^*_{NO_3^-}). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Aus solchen π-Werten könnte man den Temperaturkoeffizienten des Phasengrenzpotentials der gemessenen Elektrode nur unter der oben (S. 181) erwähnten Annahme, dass $Q^* = 0$, entnehmen.

---

[1]) Wir wollen im folgenden für diese Salze $z = 2$, $\nu = 1$ setzen. [2]) Vgl. z. B. O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. 35, 686. 1929. [3]) Gockel, Nernst, Richards, loc. cit. [4]) Eine kurze Angabe über die erzielten Messresultate befindet sich bereits bei O. Koenig und E. Lange, loc. cit., S. 694.

IV. Die verwendete Apparatur und die untersuchten Lösungen.

Die angewandte Messmethode war gegeben durch ein zur Verfügung stehendes und schon eingehend beschriebenes[1]) adiabatisches Differentialcalorimeter von hoher Empfindlichkeit, das für den vorliegenden Zweck gut geeignet war. Die beiden symmetrischen Hälften dieses Calorimeters dienten als Kathoden- und Anodenraum, die durch die Thermosäule, abgesehen von einer kleinen Öffnung *Ö* (1 cm²) in derselben, getrennt waren (siehe Fig. 2). Als Elektroden befanden sich auf dem Boden jeder Calorimeterhälfte 700 g Quecksilber mit einer freien Oberfläche gegen die Lösung von etwa je 75 cm².

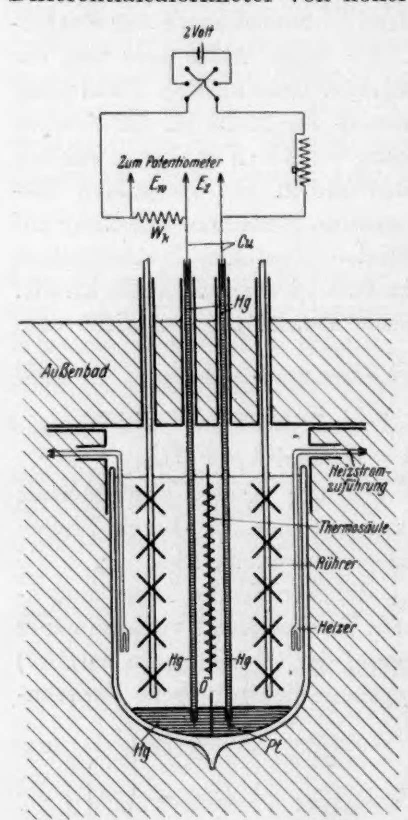


Fig. 2. Messanordnung elektrolytischer PELTIER-Wärmen im adiabatischen Differentialcalorimeter (schematisch).

Die Stromzuführung zu den *Hg*-Elektroden erfolgte in der aus der Fig. 2 ersichtlichen Weise, so dass also innerhalb des Calorimeters keine zusätzlichen störenden PELTIER-Wärmen $_{Pt,Hg}\pi$, $_{Cu,Hg}\pi$ auftreten konnten. Über den beiden Elektroden befanden sich stets je 750 cm³ der gleichen Elektrolytlösung. Für deren homogene Temperatur und Konzentration sorgte eine gleichmässige Rührung in beiden Hälften (im spiegelbildlichen Sinn).

Der Elektrolysierstrom I ergab sich aus der Messung der Spannungen E_{W_L} oder E_{W_R} an den Enden des konstanten Widerstands $W_K = 20{\cdot}00\ \Omega$. Die Elektrolysierspannung E_Z an den Elektroden konnte leicht und ohne Störung der calorimetrischen Messung alle Minuten gemessen werden.

Untersucht wurden die *Hg*-Elektroden in den Lösungen folgender Zusammensetzungen:

[1]) E. LANGE und J. MONHEIM, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 51. 1930 (Nr. 21).

0·025 *m* $Hg_2(NO_3)_2$, 0·005 *m* HNO_3, 1 *m* KNO_3,
0·025 *m* $Hg_2(NO_3)_2$, 0·001 *m* HNO_3, 1 *m* KNO_3,
0·005 *m* $Hg_2(NO_3)_2$, 0·0001 *m* HNO_3, 1 *m* KNO_3,
0·0005 *m* $Hg_2(NO_3)_2$, 0·0005 *m* HNO_3, 1 *m* KNO_3,

ausserdem die Normalkalomelelektrode. Zur Verwendung gelangte doppelt destilliertes Quecksilber, analysenreines $Hg_2(NO_3)_2$, chemisch reine HNO_3 (60%) und ein Garantiescheinpräparat KNO_3 (de Haen), sowie einfach destilliertes Wasser. Zur Herstellung der konzentriertesten Lösung wurde das Quecksilbernitrat in möglichst wenig Wasser gelöst, und zwar unter Zusatz von etwas Salpetersäure, um die Bildung basischen Nitrats zu vermeiden. Die Lösung wurde mit einigen Kubikzentimetern *Hg* mehrere Stunden lang geschüttelt, damit sich das Gleichgewicht $Hg_2^{++} \rightleftarrows Hg + Hg^{++}$ sicher eingestellt hatte. Durch Hinzufügen von Kaliumnitrat und Wasser wurde sie auf die angegebene Zusammensetzung gebracht. Die weniger konzentrierten Lösungen sind aus ihr meist durch Verdünnen mit 1 mol. KNO_3-Lösung gewonnen worden. Die Herstellung der Normalkalomelelektrode erfolgte nach bekannter Vorschrift.

Die Messungen wurden meist bei 25·0° C ausgeführt (siehe Tabelle 3).

V. Bemerkungen zur angewandten Methode.

Bei der angewandten Differentialmethode würde, allein von seiten der elektrolytischen Peltier-Wärmen, auf der einen Seite eine Erwärmung und auf der anderen Seite eine Abkühlung eintreten. Da die hierdurch entstehende Temperaturdifferenz einen die calorimetrischen Messungen störenden Wärmefluss durch die Thermosäule hindurch bedingen könnte, wurde während der Elektrolyse auf der kälter werdenden Seite (im untersuchten Falle stets im Kathodenraum) zur Kompensation zusätzlich mittels eines Glaskapillarheizers Joulesche Wärme erzeugt, möglichst mit einer solchen Heizstromstärke, dass, bei idealer Kompensation, in den beiden Calorimeterhälften stets die gleiche, langsam ansteigende Temperatur herrschte. Die Thermosäule diente dann also nur als Nullinstrument und die ganze Messung erfolgte angesichts des geringen Absolutwertes des Temperaturanstiegs ($30 \cdot 10^{-6}$ Grad/Min., etwa zur Hälfte bedingt durch die Rührung) praktisch isotherm-adiabatisch. Beträgt in diesem idealen symmetrischen Falle die zu einer Elektrolysierstromstärke *I*

gehörende, einseitig zuzuführende Kompensationswärme H cal/sec, so wäre die gesuchte Wärmetönung

$$z \cdot F \cdot {}_{m,l}\pi = \frac{z \cdot F}{I} \cdot \frac{H}{2} \text{ cal/Mol.} \tag{20}$$

In Wirklichkeit tritt nun ausserdem noch im Elektrolyten in jeder Calorimeterhälfte, unabhängig von der Stromrichtung, JOULEsche Wärme J auf. Bei vollkommener Symmetrie des Differentialcalorimeters würde sie sich aber, wie leicht einzusehen, im Differentialversuch nicht bemerkbar machen. Sofern aber J_L der linken und J_R der rechten Calorimeterhälfte nicht gleich sind, lässt sich trotzdem der PELTIER-Effekt dadurch bestimmen, dass man die Elektrolyse einmal in der einen Stromrichtung mit der Kompensationsheizung

$$H_R = 2z \cdot F \cdot {}_{m,l}\pi \cdot \frac{I}{z \cdot F} + J_L - J_R$$

und dann in der anderen Richtung mit der Kompensationsheizung

$$H_L = 2z \cdot F \cdot {}_{m,l}\pi \cdot \frac{I}{z \cdot F} + J_R - J_L$$

ausführt. Durch Addition erhält man dann

$$z \cdot F \cdot {}_{m,l}\pi = \frac{z \cdot F}{I} \cdot \frac{H_L + H_R}{4} \text{ cal/Mol.} \tag{21}$$

Man kann zeigen, dass durch dieses Kommutieren auch etwaige Unsymmetrien in den Wärmekapazitäten beider Calorimeterhälften praktisch vollkommen eliminiert werden[1]).

Eine Voraussetzung für die Auswertungsmöglichkeit nach (21) ist allerdings, dass während der Elektrolyse J_L und J_R sich weder mit der Zeit noch mit der Stromrichtung ändern. Eine solche zeitliche Änderung könnte z. B. durch relative Konzentrationsveränderungen während des Versuchs bedingt sein, die ihrerseits durch die Elektrolyse hervorgerufen werden könnten. Bei den angewandten, relativ hohen Konzentrationen, den geringen Elektrolysierstromstärken (0·7 bis 20 Milliamp.) und der kurzen Versuchsdauer jeder Einzelelektrolyse von 3 bis 4 Minuten ist dieser Effekt mit Sicherheit zu vernachlässigen. Ferner ist bei dem angewandten kleinen I, im Gegensatz zu mancher früheren Arbeit, diese JOULEsche Wärme nicht grösser als der auftretende PELTIER-Effekt selbst, und liesse sich

---

[1]) J. MONHEIM, Diss., München 1930.

ausserdem noch vermindern, da sich ja letzterer proportional mit I, die JOULE-Wärme aber proportional mit I^2 verändert.

Eine wichtigere Komplikationsmöglichkeit, die übrigens unter Umständen auch zeitliche Inkonstanz von I bedingen könnte, kann in etwaigen an den Elektroden auftretenden Polarisationserscheinungen liegen. Da solche im allgemeinen an der Kathode und an der Anode verschieden sein werden, würden auch ihre Wärmewirkungen von der Stromrichtung abhängen und sich durch das Kommutieren nicht ausschalten lassen. Eine Umgehung der dadurch bedingten Störungen ist nur möglich, wenn sie durch Verminderung der Stromdichte stärker als proportional mit I abnehmen. Dann würden sich bei der Empfindlichkeit der verwendeten calorimetrischen Anordnung mit sehr geringen Stromstärken unter Umständen noch Werte messen lassen, die mit weniger empfindlichen Apparaturen nicht mehr bestimmt werden können. Sofern allerdings von Polarisation herrührende Wärmeeffekte proportional I sind, ist eine genaue Bestimmung von π wohl überhaupt schwer möglich. Es bleibt somit nichts anderes übrig, als von Versuch zu Versuch zu kontrollieren, ob Polarisation vorhanden ist.

Als strenges Kriterium für ihre Abwesenheit kommt die Kontrolle des Elektrodenpotentials während der Elektrolyse mit einer Hilfselektrode in Frage. Sie ist jedoch während des Versuchs nicht leicht im Calorimeter selbst vorzunehmen, liesse sich aber gegebenenfalls in ausreichender Weise im Parallelversuch durchführen. Auf diese Kontrolle wurde jedoch verzichtet; denn an einer Hg/Hg_2^{++}-Elektrode ist nach unseren bisherigen Kenntnissen, unter anderem auch nach den Befunden von LE BLANC[1]), bereits von vornherein infolge der angewandten geringen Stromdichte (höchstens 0·0003 Amp./cm²) und der dauernden guten Rührung keine merkliche Polarisation zu erwarten. Ausserdem fielen drei verschiedene Prüfungen, die auf Anwesenheit merklicher Polarisation hätten hindeuten können, in fast allen Lösungen negativ aus[2]): Erstens war das Verhältnis $\frac{E_z}{I}$ der zwischen den beiden Elektroden gemessenen Spannung E_z zur jeweiligen Stromstärke I ($\approx 10\,\Omega$) stets gleich; ferner war die ge-

[1]) LE BLANC, Abh. Dtsch. Bunsen-Ges. 3, 67, 69, 73. 1910. [2]) Dies war auch aus theoretischen Gründen wegen der Gegenwart des überschüssigen Fremdelektrolyten KNO_3 zu erwarten. Vgl. hierzu A. EUCKEN, Z. physikal. Ch. 59, 72. 1907.

wonnene Grösse π innerhalb der Fehlergrenze unabhängig von I (vgl. Tabelle 3, Versuch 1, 2, 5, 6, 7), und endlich blieb auch $\frac{E_z}{I}$ während der gewählten Messdauer unverändert. Der negative Ausfall jedes einzelnen dieser letzten drei Kriterien kann allerdings nur dann als strenger Beweis für die Abwesenheit von Polarisation angesehen werden, wenn nicht nur, wie angedeutet, etwaige Polarisationswärmen, sondern auch damit verknüpfte Spannungsänderungen nicht zufällig gerade proportional mit I ansteigen, weil sich dies dann in den Kriterien nicht als Störung bemerkbar machen würde. Bei dieser Prüfung der untersuchten Quecksilberelektroden auf Polarisation zeigte sich nur die Elektrode mit der 0·0005 m $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung störend beeinflusst, doch war auch hier der Peltier-Effekt in der ersten Hälfte der Versuchsdauer mit einiger Genauigkeit auswertbar (Tabelle 3, Versuch 10, 11).

In den durchgeführten Messungen sind nun in Wirklichkeit die auftretenden Wärmeeffekte nicht vollkommen kompensiert worden, sondern es traten während des Versuchs noch geringe restliche Gangänderungen gegenüber dem sogenannten Anfangsgang auf (Fig. 3, *a*). Bezeichnen R_R und R_L diese in cal/sec ausgedrückten fehlenden Differenzbeträge zwischen den wirklichen, etwas zu geringen Werten H'_R bzw. H'_L und der idealen Kompensationsheizung H_R bzw. H_L, so ergibt sich

$$z \cdot F \cdot {}_{m,t}\pi = \frac{z \cdot F}{I} \cdot \frac{H'_L + H'_R + R_L + R_R}{4}, \tag{22}$$

wobei $R_R + R_L$, wie leicht einzusehen, aus der Differenz der Gangneigungen beim Kommutieren von I und aus einer besonderen Eichung entnommen werden kann (Fig. 3, *b*).

VI. Beispiel eines durchgeführten Versuchs nebst Auswertung.

Als Beispiel für die Durchführung einer Messung mögen folgende Versuchsangaben dienen. In einer Lösung von der Zusammensetzung 0·025 m $Hg_2(NO_3)_2$ + 0·001 m HNO_3 + 1 m KNO_3 wurde die Elektrolyse mit der Elektrolysierstromstärke

$$I_{El} = \frac{E_{W_L}}{W_K} = \frac{0{\cdot}06709}{20} = 0{\cdot}0034 \text{ Amp.}$$

und der nahezu kompensierenden Heizstromstärke von 0·00516 Amp. (entsprechend $H'_R = 0{\cdot}000156$ cal/sec) durchgeführt.

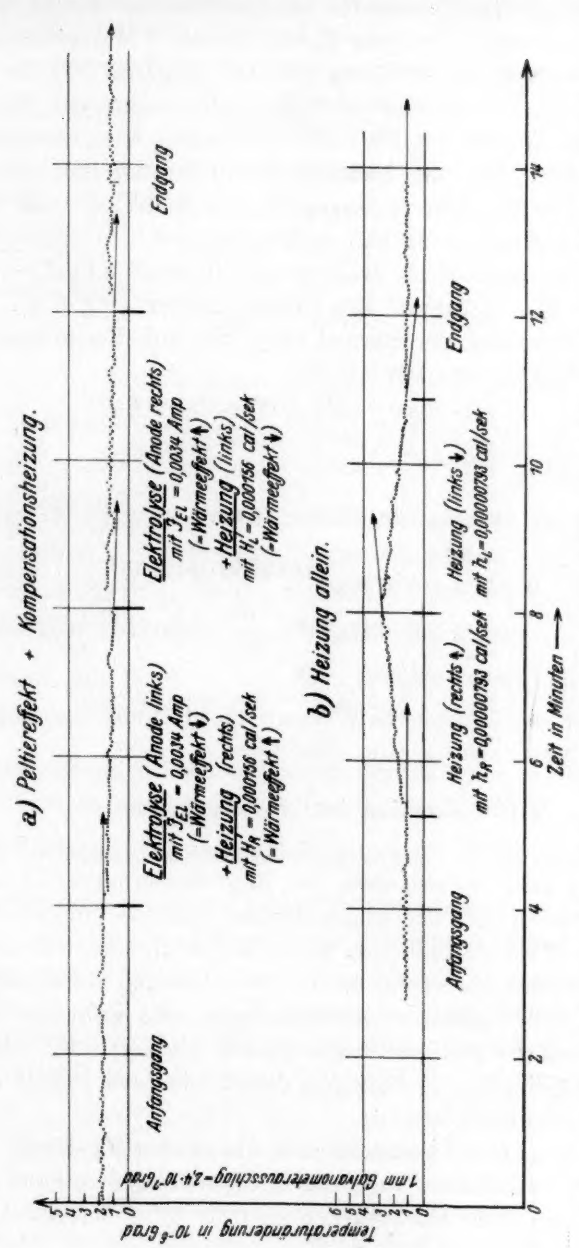


Fig. 3. Beispiel des Temperaturverlaufes während der Messung einer elektrolytischen PELTIER-Wärme durch Kompensationsheizung (a) nebst Eichung des Resteffektes (b). Lösung: 0·025 m $Hg_2(NO_3)_2$ + 1 m KNO_3 + 0·0001 m HNO_3. $t = 25{\cdot}0°$.

Die Richtung des resultierenden Temperaturgangs weicht, wie aus Fig. 3, *a* zu entnehmen ist, nur um $R_R = +2{\cdot}0$ mm/5 Min. entsprechend 0·0000013 cal/sec von der Richtung des Anfangsgangs (vor der Elektrolyse) ab. Nach dem Stromwenden (E_{W_R}, H'_L) ändert sich die Gangrichtung nur um $R_R + R_L = +2{\cdot}0 - 2{\cdot}5 = -0{\cdot}5$ mm/5 Min., entsprechend 0·00000033 cal/sec. Der ohne Elektrolyse und Heizung aufgenommene Endgang stimmt mit dem Anfangsgang der Richtung nach wieder überein. Die Eichung der Gangabweichung $R_R + R_L = -0{\cdot}5$ mm/5 Min. wurde in einem besonderen Heizversuch (0·00000784 cal/sec, entsprechend $h_R + h_L = 21{\cdot}7$ mm/5 Min.) vorgenommen (Fig. 3, *b*).

Unter Verwendung der Formel (22), die, auf den untersuchten Fall bezogen, folgendermassen lautet:

$$2F \cdot {}_{m\,l}\pi = \frac{2F \cdot W_K}{\frac{1}{2}(E_{W_L} + E_{W_R})} \cdot \frac{H'_L + H'_R + R_L + R_R}{4} \text{ cal/Mol,} \qquad (23)$$

ergibt sich für die untersuchte elektrolytische Peltier-Wärme

$$2F \cdot {}_{m,l}\pi = \frac{96494 \cdot 20}{0{\cdot}06709 + 0{\cdot}06709}(0{\cdot}009768 \cdot 0{\cdot}12633^2 + 0{\cdot}009756 \cdot 0{\cdot}12644^2 - \frac{0{\cdot}5}{21{\cdot}7} \cdot 0{\cdot}009762 \cdot 0{\cdot}02850^2)$$
$$= +4483 \text{ cal/Mol} \pm 12.$$

Die angegebene Unsicherheit bringt die Streuung der Gänge bei wiederholtem Stromwenden zum Ausdruck.

VII. Diskussion der Messergebnisse.

Aus dem bis jetzt erhaltenen Zahlenmaterial, das in Tabelle 3 aufgeführt ist, geht hervor, dass die Reproduzierbarkeit innerhalb desselben Versuchs bei der angewandten Methode ungefähr einer Fehlergrenze von durchschnittlich 50 cal/Mol entspricht, was sich aber voraussichtlich noch verbessern lässt. Die in einigen Resultaten vorgekommenen, etwas grösseren Abweichungen sind wohl durch noch nicht überschaubare restliche Fehlerquellen bedingt. Mit den verhältnismässig geringsten Streuungen der Werte liess sich π an der Normalkalomelelektrode messen.

Zum Vergleich der absoluten π-Werte an den *Hg*-Elektroden erster Art ist in Tabelle 4 auch eine Thermokettenmessung von Bouty angegeben. Der hieraus nach (17) für 25° C berechnete Wert $z \cdot F \cdot \pi = z \cdot F \cdot T \cdot \frac{d\varepsilon}{dT} = +2{\cdot}12$ kcal/Mol stimmt der Grössenordnung nach

Tabelle 3. **Elektrolytische Peltier-Wärmen von *Hg*-Elektroden erster und zweiter Art.**

Nr.	Elektrolytlösung	Temp.	Stromdichte Milliamp./cm²	$2 \cdot F \cdot {}_{m,l}\pi$ cal/Mol	Fehlergrenze der Einzelmessung[1]	Mittelwert[2] cal/Mol
1	$0{\cdot}025\,m\ Hg_2(NO_3)_2 + 0{\cdot}005\,m\ HNO_3 + 1\,m\ KNO_3$	24·995	0·035	+ 4450	± 50	+ 4470 ± 30
2		24·995	0·267	+ 4475	± 20	
3	$0{\cdot}025\,m\ Hg_2(NO_3)_2 + 0{\cdot}001\,m\ HNO_3 + 1\,m\ KNO_3$	12·60	0·035	+ 4342	± 25	
4	wie bei 3	25·023	0·003	+ 3870[3]	± 150	
5		25·00	0·013	+ 4480	± 160	+ 4480 ± 30
6		25·00	0·044	+ 4483	± 12	
7		25·00	0·133	+ 4508	± 25	
8	$0{\cdot}005\,m\ Hg_2(NO_3)_2 + 0{\cdot}0001\,m\ HNO_3 + 1\,m\ KNO_3$	25·004	0·027	+ 3174	± 12	+ 3200 ± 30
9		25·004	0·080	+ 3224	± 15	
10	$0{\cdot}0005\,m\ Hg_2(NO_3)_2 + 0{\cdot}0005\,m\ HNO_3 + 1\,m\ KNO_3$	25·00	0·035	+ 1426	± 150	+ 1420 ± 150
11		25·00	0·035	+ 1422	± 150	
12	Normal-Kalomel-Elektrode	25·222	0·035	+ 7140	± 30	

verhältnismässig gut mit unserer Messung überein, wenngleich mangels Konzentrationsangabe bei Bouty diese Prüfung nur Näherungscharakter besitzt. Eigene Messungen von $\frac{d\varepsilon}{dT}$ an Quecksilbernitratelektroden entsprechender Konzentration wurden nur qualitativ durchgeführt und ergaben befriedigende Übereinstimmung.

Aus den Versuchen Nr. 1, 2 und 4 bis 11 ergibt sich, dass die gemessenen π-Werte in dem untersuchten Konzentrationsbereich logarithmisch mit der Hg_2^{++}-Konzentration, und zwar um 1·87 kcal/Mol · Zp, d. h. pro Zehnerpotenz, ansteigen (Fig. 4), also

[1]) Die Werte dieser Spalte ergeben sich aus der Streuung der Gänge bei wiederholtem Stromwenden, stellen also eigentlich selbst schon gemittelte Werte dar. [2]) Die für den Mittelwert angegebene Fehlergrenze stützt sich, ebenso wie die Fehlergrenze der Einzelmessungen, noch auf die Kritik weiterer einschlägiger Faktoren. [3]) Das Ergebnis von Versuch 4 fällt aus nicht ersichtlichen Gründen heraus.

Tabelle 4. Auswahl einiger elektrolytischer Thermokräfte an *Hg*-Elektroden erster und zweiter Art, zum Vergleich mit gemessenen elektrolytischen Peltier-Wärmen umgerechnet auf $2F \cdot T \cdot \frac{d\varepsilon}{dT}$.

Metall	Elektrolyt	Konzentration in Äqu.-Liter	Hg_2^{++}-Konz. Näherungswerte in Mol/Liter	Temperaturbereich	Thermokraft $\frac{d\varepsilon}{dT}$ in Volt/Grad	$2F \cdot T \cdot \frac{d\varepsilon}{dT}$ in kcal/Mol	Autor
			a) *Hg*-Elektrode erster Art.				
Hg	$Hg_2(NO_3)_2$	?	?	0—60	0·000154	+ 2.12	Bouty 1880
			b) *Hg*-Elektrode zweiter Art, Normal-Kalomel-Elektrode.				
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	1	$1 \cdot 10^{-18}$	0—50	0·000600	+ 8·24	Gockel 1893
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	1	$1 \cdot 10^{-18}$	0—25	0·000678	+ 9·32	Coggeshall 1895
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	1	$1 \cdot 10^{-18}$	25—50	0·000647	+ 8·90	„
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	1	$1 \cdot 10^{-18}$	0—30	0·00061	+ 8·38	Richards 1897
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	1	$1 \cdot 10^{-18}$	0—60	0·00059	+ 8·12	Kolthoff u. Tekelenburg 1927
			c) *Hg*-Elektrode zweiter Art, Konzentrationsabhängigkeit.				
Hg	Hg_2Cl_2, HCl	0·1	$1 \cdot 10^{-16}$	0—30	0·00054	+ 7·42	Richards 1897
Hg	Hg_2Cl_2, HCl	0·01	$1 \cdot 10^{-14}$	0—30	0·00066 (?)	+ 9·08	„
Hg	Hg_2Cl_2, $LiCl$	0·1	$1 \cdot 10^{-16}$	0—30	0·00083	+ 11·4	„
Hg	Hg_2Cl_2, $LiCl$	0·01	$1 \cdot 10^{-14}$	0—30	0·00100	+ 13·75	„
Hg	Hg_2Cl_2, $NaCl$	0·1	$1 \cdot 10^{-16}$	0—30	0·00078	+ 10·7	„
Hg	Hg_2Cl_2, $NaCl$	0·01	$1 \cdot 10^{-14}$	0—30	0·00095	+ 13·1	„
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	0·1	$1 \cdot 10^{-16}$	0—30	0·00079	+ 10·9	„
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	0·01	$1 \cdot 10^{-14}$	0—30	0·00094	+ 12·9	„
Hg	Hg_2Cl_2, NH_4Cl	0·1	$1 \cdot 10^{-16}$	0—30	0·00085 (?)	+ 11·7	Richards 1897

Hg	Hg_2Cl_2, NH_4Cl	0·1	$1\cdot10^{-16}$	0—30	0·00085 (?)	+ 11·7	Richards 1897
Hg	Hg_2Cl_2, NH_4Cl	0·01	$1\cdot10^{-14}$	0—30	0·00120 (?)	+ 16·5	„
Hg	Hg_2Cl_2, $MgCl_2$	0·1	$1\cdot10^{-16}$	0—30	0·00076	+ 10·45	„
Hg	Hg_2Cl_2, $MgCl_2$	0·01	$1\cdot10^{-14}$	0—30	0·00096	+ 13·2	„
Hg	Hg_2Cl_2, $SrCl_2$	0·1	$1\cdot10^{-16}$	0—30	0·00074	+ 10·2	„
Hg	Hg_2Cl_2, $SrCl_2$	0·01	$1\cdot10^{-14}$	0—30	0·00092	+ 12·65	„

d) *Hg*-Elektrode zweiter Art, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit.

Hg	Hg_2Cl_2, KCl	gesättigt	$\approx 10^{-20}$	5—60	0·00020	+ 2·75	Fales u. Mudge 1920
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	„	$\approx 10^{-20}$	?	0·00022	+ 3·03	Bjerrum u. Unmack 1929
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	3·5	$1{\cdot}2\cdot10^{-19}$	18—25	0·00047	+ 6·46	„
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	0·5	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	0—25	0·00067	+ 9·21	Richards 1897
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	0·5	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	25—50	0·00063	+ 8·66	„
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	0·5	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	50—75	0·00058	+ 7·98	„
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	0·5	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	75—100	0·00056	+ 7·70	„
Hg	Hg_2Cl_2, KCl	0·02	$4\cdot10^{-14}$	20—25	0·0009	+ 12·4	„

e) *Hg*-Elektrode zweiter Art, Einfluss des Fremdelektrolyten.

Hg	Hg_2Cl_2, HCl 100%	0·5	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	20—100	0·00025	+ 3·44	Richards 1897
Hg	Hg_2Cl_2, HCl 75%, KCl 25%	0·5	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	20—100	0·00030	+ 4·12	„
Hg	Hg_2Cl_2, HCl 50%, KCl 50%	0·5	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	20—100	0·00035	+ 4·81	„
Hg	Hg_2Cl_2, HCl 25%, KCl 75%	0·5	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	20—100	0·00043 (?)	+ 5·91	„
Hg	Hg_2Cl_2, HCl 20%, KCl 80%	0·5	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	20—100	0·00048	+ 6·60	„
Hg	Hg_2Cl_2, HCl 10%, KCl 90%	0·5	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	20—100	0·00053	+ 7·29	„
Hg	Hg_2Cl_2, KCl 106%	0·5	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	20—100	0·00059	+ 8·12	„

f) *Hg*-Elektrode zweiter Art, Einfluss des Bodenkörpers.

Hg	Hg_2Br_2, $NaBr$	0·1	$5\cdot10^{-21}$	0—50	0·000944	+ 13·0	Gockel 1893
Hg	Hg_2Br_2, KBr	0·1	$5\cdot10^{-21}$	0—50	0·001073	+ 14·75	„
Hg	Hg_2J_2, KJ	0·1	$5\cdot10^{-27}$	0—50	0·001259	+ 17·3	„
Hg	Hg_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$	0·1	$\approx 10^{-5}$	0—50	0·000373	+ 5·13	„

deutlich stärker[1]) als der bedingungsweise berechenbare theoretische Wert 1·36 kcal/Mol · Zp (S. 183) besagt. Diese Konzentrationsabhängigkeit liess sich qualitativ auch durch orientierende Messungen an Konzentrationsketten bestätigen. Die Abweichung hängt wohl, wenigstens zum Teil, mit nicht idealem Verhalten der Lösungen zusammen (vgl. S. 183).

Der π-Wert der Normalkalomelelektrode $+7{\cdot}14 \pm 0{\cdot}03$ kcal/Mol stimmt mit den zugehörigen $\frac{d\varepsilon}{dT}$-Werten aus Tabelle 4b entsprechend rund 8·2 kcal/Mol bis auf etwa 1 kcal überein. Die Abweichung ist

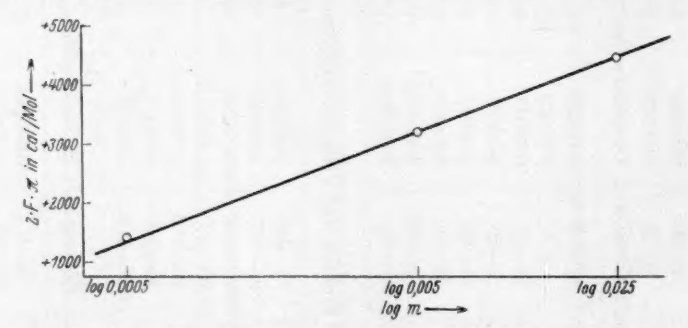


Fig. 4. Elektrolytische Peltier-Wärmen an $Hg/Hg_2(NO_3)_2$-Elektroden verschiedener Konzentration bei 25° C (an der Anode abgegebene Wärme).

allerdings grösser, als wir auf Grund der geschätzten Genauigkeit des calorimetrischen Ergebnisses erwarten würden.

Der Unterschied des π-Wertes der Elektrode zweiter Art von denen der Elektrode erster Art rührt wohl davon her, dass einmal die Konzentration der Hg_2^{++}-Ionen in der Normalkalomelelektrode rund 10^{15}mal kleiner ist als z. B. die der Lösung in Versuch Nr. 8 und 9 (Tabelle 3), wodurch allein eine Verminderung des $2F \cdot \pi$-Wertes grössenordnungsmässig um 20 kcal/Mol bedingt wäre. Zweitens kommt aber eine ähnlich grosse, und zwar positive Verschiebung durch die Fällungswärme des Kalomels hinzu, deren

[1]) Als Ursache für eine Abweichung der Konzentrationsabhängigkeit der elektrolytischen Peltier-Wärmen (1·87 kcal/Mol · Zp) von dem theoretisch für ideal verdünnte Lösungen berechneten Wert (1·36 kcal/Mol · Zp) kann vielleicht auch das Hereinspielen der latenten Wärme einer hypothetischen sekundären Reaktion in Betracht gezogen werden (vgl. S. 182, Fussnote 1), worauf uns Herr C. Wagner freundlichst aufmerksam machte.

Grösse sich aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit abschätzen lässt[1]).

Die Temperaturabhängigkeit des PELTIER-Effekts beträgt nach den Versuchen von Nr. 2 und 3 für die konzentrierteste $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung $+11$ cal/Mol · Grad.

Es erscheint in diesem Zusammenhang nicht überflüssig, unter anderem auf die folgenden allgemeinen Ergebnisse der thermoelektrischen Messdaten von RICHARDS kurz hinzuweisen. Wie aus den ausgewählten Beispielen in Tabelle 4c und d zu ersehen ist, ergibt sich für die Abhängigkeit des aus $\frac{d\varepsilon}{dT}$ berechneten PELTIER-Effekts an Hg-Elektroden zweiter Art von der Konzentration für verschiedene Fremdelektrolyte durchschnittlich der gleiche Wert von 1·28 kcal/Mol Zehnerpotenzen für eine Zehnerpotenz Änderung der Hg_2^{++}-Konzentration. Vielleicht ist die im Vergleich[2]) zur direkten Messung von $\frac{d\pi}{dc}$ an Elektroden erster Art (1·87 kcal/Mol · Zp) bessere Übereinstimmung mit dem erwähnten theoretischen Wert 1·36 kcal/Mol · Zp darauf zurückzuführen, dass bei diesen Elektroden zweiter Art die Lösungen in bezug auf die Konzentration der Mercuroionen praktisch ideal verdünnt sind.

Die Absolutwerte von $\pi_{\text{ber.}}$ weisen je nach der Natur des zugesetzten Fremdelektrolyten (Tabelle 4e) merkliche individuelle Einflüsse auf. Wir wollen offen lassen, ob das mit individuellen Q^*-Werten zusammenhängt. Verständlicherweise zeigen die π-Werte (Tabelle 4f) bei Änderung des Bodenkörpers (Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2, Hg_2SO_4) wegen der Konzentrationsunterschiede und wegen der individuellen Einflüsse seitens der Lösungswärmen untereinander Abweichungen.

---

[1]) Die Lösungswärme Λ_s berechnet sich unter Verwendung der Löslichkeitsangaben s von F. KOHLRAUSCH (Z. physikal. Ch. **64**, 129. 1908) bzw. A. E. BRODSKY und J. M. SCHERSCHEWER (Z. Elektrochem. **32**, 3. 1926) nach der Formel

$$\Lambda_s = -n \cdot R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln s}{dT} \text{ für } 25^\circ \text{ ungefähr zu } -21 \text{ bzw. } -20 \text{ kcal/Mol.}$$

[2]) Wenn auch die gefundene Konzentrationsabhängigkeit (1·87 kcal/Mol · Zp) der PELTIER-Effekte an Hg-Elektroden erster Art nicht ohne weiteres mit der kleineren Konzentrationsabhängigkeit (1·28 kcal/Mol · Zp) elektrolytischer Thermokräfte an Elektroden zweiter Art verglichen werden kann, so könnte eine Diskrepanz zwischen beiden vielleicht ähnliche Ursachen haben wie die oben erwähnten, zum Teil nicht sehr genauen Übereinstimmungen der Absolutwerte von PELTIER-Effekten und Thermokräften (siehe den Vergleich S. 186/187).

Die von RICHARDS und COGGESHALL bei der Normalkalomelelektrode gefundene Abnahme von $\frac{d\varepsilon}{dT}$ mit zunehmender Temperatur (Tabelle 4b und d) hat trotzdem bei der Umrechnung auf π nach (17) wegen des Faktors T eine positive Veränderung von $z \cdot F \cdot \pi$ mit zunehmender Temperatur zur Folge, was aber nicht in unmittelbarem theoretischen Zusammenhang steht mit der positiv gefundenen Temperaturabhängigkeit des calorimetrisch bestimmten π-Wertes der $Hg_2(NO_3)_2$-Elektrode (Tabelle 3).

Die allgemeinen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erstrecken sich einmal darauf, dass man mit dem erwähnten adiabatischen Differentialcalorimeter verhältnismässig einfach elektrolytische PELTIER-Wärmen messen kann. Das meist, vor allem auch am System $Hg \mid Hg_2^{++}$ beobachtete Ansteigen der π-Werte mit der Metallionenkonzentration und der Unterschied zwischen den π-Werten an den Elektroden erster und zweiter Art desselben Metalls kann qualitativ befriedigend gedeutet werden. Der Vergleich der Resultate mit entsprechenden Messergebnissen von $\frac{d\varepsilon}{dT}$ elektrolytischer Thermoketten ist wegen teilweiser Unsicherheit des Zahlenmaterials nur bis auf Schwankungen von 1 bis 2 kcal befriedigend. Die Gegenüberstellung der Konzentrationsabhängigkeit der PELTIER-Wärmen und der $z \cdot F \cdot T \cdot \frac{d\varepsilon}{dT}$-Werte einerseits mit den unter der Annahme $\frac{dQ^*}{dc} = 0$ berechneten theoretischen Beträgen andererseits führt dem Vorzeichen und annähernd der Grösse nach zu Übereinstimmung. Das bisher vorliegende Material erlaubt allerdings höchstens die Aussage, dass Q^* sich bei Änderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz um nicht mehr, als die obigen Schwankungen betragen, ändert.

Wir hoffen, die vorliegende Methode weiter ausbauen und auf die berührten theoretischen Fragen eventuell mit genaueren Messresultaten zurückkommen zu können.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik und der Münchener Universitätsgesellschaft für die durch Beschaffung von Apparaten gewährte Unterstützung.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
August 1930.

Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung.

Von

T. Erdey-Grúz und M. Volmer.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 30.)

Betrachtungen über die Ursache der Überspannung. — Kinetische Theorie der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung und Erklärung der TAFELschen Gleichung. — Das Abklingen der Überspannung.

Um Wasserstoff an einer Metallelektrode zu entwickeln, benötigt man bekanntlich ein unter Umständen viel negativeres Elektrodenpotential, als es der reversiblen Wasserstoffelektrode entspricht. Die Überspannung, d. h. der Unterschied zwischen dem bei Wasserstoffentwicklung wirklich vorhandenen und dem reversiblen Elektrodenpotential, ist von mannigfachen Faktoren abhängig. Dieser Umstand ist auch Schuld daran, dass die experimentellen Untersuchungen über die Überspannung recht komplizierte und einander oft widersprechende Resultate ergaben.

Die wichtigste Regel allgemeinerer Bedeutung hat TAFEL[1]) auf Grund seiner Untersuchungen aufgestellt. Demnach wächst die Überspannung (η) in einiger Entfernung vom Gleichgewichtspotential proportional mit dem Logarithmus der Stromdichte (J):

$$\eta = a - b \log J, \tag{1}$$

wo a und b von J unabhängige Grössen sind[2]). TAFEL hat diese empirische Gleichung auch theoretisch abgeleitet, doch stimmt der berechnete Wert der Konstante $b \left(= 2{\cdot}3 \frac{RT}{2F} = 0{\cdot}029\right)$ mit dem experimentell bestimmten ($b \sim 0{\cdot}116$) nicht überein. Die TAFELsche Gleichung wurde von einer Reihe von Forschern untersucht und qualitativ bestätigt, doch ist eine befriedigende theoretische Begründung dieser Gleichung trotz mannigfacher Versuche[3]) bisher nicht gelungen.

---

[1]) J. TAFEL, Z. physikal. Ch. **34**, 187. 1900. [2]) Wir schliessen uns der in der Elektrochemie üblichen Vorzeichenschreibweise an, obgleich der Sinn der späteren Formeln dadurch an Augenscheinlichkeit verliert. [3]) Siehe z. B. HEYROVSKY, Rec. Trav. chim. **46**, 499. 1925. F. P. BOWDEN, Pr. Roy. Soc. (A) **126**, 107. 1929. E. BAARS, Sitzungsber. Ges. Beförd. Naturw. zu Marburg **63**, 213. 1928, wo sich auch eine kritische Zusammenstellung der bisherigen diesbezüglichen Arbeiten befindet.

Über die Ursache der Überspannung.

Die Ursache der Überspannung ist zweifellos die, dass der durch den Strom in Ionenform heranbeförderte Wasserstoff aus irgendwelchem Grund nicht ohne weiteres in gasförmigen Wasserstoff übergehen kann, sondern in irgendeiner Form an der Elektrode verbleibt, und dadurch den Potentialsprung Elektrode—Lösung vergrössert. Die Anhäufung des Wasserstoffs an der Elektrode kann in zweierlei Weise geschehen:

1. Es werden die Wasserstoffionen an der Elektrode ohne Hindernis entladen, aber die Vereinigung der Atome zu Wasserstoffmolekülen erfolgt so langsam, dass die Konzentration der freien Wasserstoffatome (oder energiereichen Hydride) an der Elektrodenoberfläche sehr erhöht wird im Vergleich zu deren Konzentration bei dem reversiblen Potential des Wasserstoffs bei Atmosphärendruck. Die infolgedessen erhöhte elektrolytische Lösungstension der Wasserstoffelektrode verursacht die Überspannung.

Die zweite, bisher nicht weiter verfolgte Möglichkeit besteht darin, dass die durch den Strom an der Elektrodenoberfläche abgelagerten Ionen nicht sofort entladen werden, sondern sich zunächst einfach in die Doppelschicht einreihen. Da die Doppelschicht sich praktisch wie ein Kondensator verhält, wird durch die neu angekommenen Ionen der Potentialunterschied zwischen den zwei Belegungen des Helmholtzschen Doppelschichtkondensators, d. h. der Potentialsprung Elektrode—Lösung erhöht gegenüber dem reversiblen Wert, es entsteht also eine Überspannung.

Eine Entscheidung zwischen diesen zwei Möglichkeiten kann man dadurch treffen, dass man die Abhängigkeit der Polarisationsspannung von der geflossenen Elektrizitätsmenge misst. Bleibt man dabei in einem Bereich, in welchem noch kein merklicher Wasserstoffverlust eintritt, so ist die Elektrizitätsmenge ein Mass für die an die Elektrode gebrachte Wasserstoffmenge. Wird die Polarisation von atomarem Wasserstoff verursacht, so muss nach der Nernstschen Gleichung das Potential logarithmisch mit der Oberflächenkonzentration (Flächendichte) der Wasserstoffatome an der Elektrode (c_H) wachsen:

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln c_H. \qquad (2)$$

Wenn dagegen bei der Ausbildung der Überspannung praktisch keine Wasserstoffatome entladen werden, sondern nur die Ladung des

Doppelschichtkondensators erhöht wird, so ändert sich die Polarisationsspannung linear mit der geflossenen Elektrizitätsmenge:

$$\eta = \text{const} - kF\Delta(c_+ - c_-), \tag{3}$$

wo c_+ und c_- die jeweilige Oberflächenkonzentration der Ionen in der Doppelschicht bedeutet. Die Experimente sprechen eindeutig für die Richtigkeit der zweiten Auffassung.

Nämlich BOWDEN und RIDEAL[1]) sowie BAARS[2]) haben gefunden, dass bei konstanter Stromdichte die Polarisationsspannung nach Stromschluss zunächst proportional mit der Zeit wächst und später einem konstantem Endwert sich nähert.

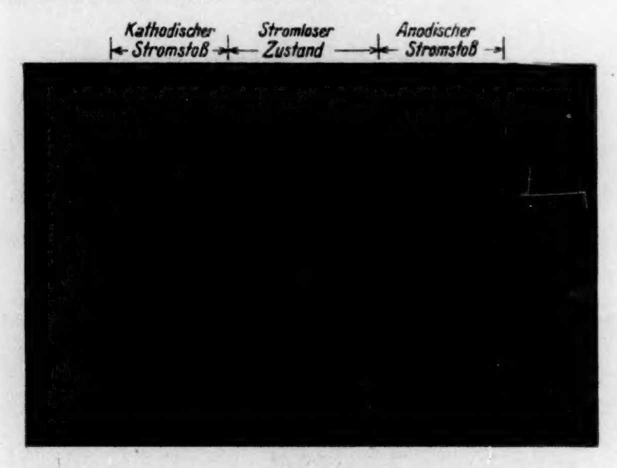


Fig. 1a. *Ag*-Elektrode in norm. H_2SO_4. Abscisse: 1 cm = 0·008 Sek. Ordinate: 1 cm = 0·028 Volt.

Denselben linearen Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Zeit zeigen die Oszillogramme von BRANDES[3]), sowie die gemeinsam mit Herrn G. G. KROMREY ausgeführten eigenen Untersuchungen[4]). Bei diesen Untersuchungen wurde die Elektrode mit kommutiertem Gleichstrom (mit Strompause nach jedem Stromstoss) behandelt, und die Potentialänderung der Elektrode mittels eines Röhrengerätes oszillographisch aufgenommen. In Fig. 1 sind einige dieser Aufnahmen wiedergegeben. Wir sehen, dass der kathodische Stromstoss einen li-

[1]) F. P. BOWDEN u. E. K. RIDEAL, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 59. 1928. [2]) E. BAARS, loc. cit. [3]) H. BRANDES, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 97. 1929. [4]) Die nähere Beschreibung der Versuchsanordnung und der Ergebnisse wird an anderer Stelle erfolgen.

nearen Potentialanstieg zur Folge hat, d. h. die Elektrode verhält sich wie ein Kondensator.

Da bei konstanter Stromdichte die Zeit ein Mass für die an der Kathode entladene oder kapazitiv gebundene Menge Wasserstoffionen



Fig. 1b. *Cu*-Elektrode in norm. H_2SO_4. Abscisse: 1 cm = 0·006 Sek. Ordinate: 1 cm = 0·100 Volt.



Fig. 1c. Amalgamierte *Pt*-Elektrode in norm. H_2SO_4. Abscisse: 1 cm = 0·007 Sek. Ordinate: 1 cm = 0·080 Volt.

ist, so besagt obiger Befund, dass die Polarisationsspannung linear und nicht logarithmisch mit der Oberflächenkonzentration wächst. Zur Erklärung dieser Tatsache nehmen Bowden und Rideal sowie Baars an, dass die Überspannung durch entladene Wasserstoffatome verursacht wird, aber in diesem Fall die Nernstsche Theorie nicht

gilt, sondern das Elektrodenpotential linear mit der Oberflächenkonzentration der neutralen aktiven Wasserstoffatome wächst.

Diese Annahme ist aber aus thermodynamischen Gründen unbedingt abzulehnen. Vielmehr ist eben aus der Linearität des Anstiegs mit Sicherheit zu schliessen, dass keine neutralen, sondern geladene Teilchen bei der Abscheidung in Frage kommen, im Sinne der Gleichung (3). Hierin ist $\frac{1}{k}$ die Kapazität des Doppelschichtkondensators, und es ist zu erwarten, dass diese Kapazität merklich unabhängig von der Natur der Elektrode ist. Dies steht mit dem experimentellen Befund von BAARS und besonders von BOWDEN und RIDEAL in Übereinstimmung, nach welchem bei den verschiedenen untersuchten Metallen (*Hg*, *Ag*, *Pt*) k denselben Wert hat, wenn man die wahre zugängliche (und nicht die scheinbare) Oberfläche in Rechnung setzt. Und zwar braucht man nach BOWDEN und RIDEAL, um das Elektrodenpotential um 0·10 Volt zu erhöhen, $6 \cdot 10^{-7}$ COULOMB/cm², unabhängig von der Elektrode und der Konzentration der Säure. Daraus berechnet sich die Kapazität der Doppelschicht zu 6 Mikrofarad.

Das Experiment hat also zugunsten der zweiten Möglichkeit im Sinne des Vorstehenden entschieden. Es erwächst nun die Aufgabe, die TAFELsche Gleichung auf dieser Basis theoretisch zu begründen.

Über den Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung.

Die bisherige, auf Annahme 1 beruhende und zu einem unstimmigen Ergebnis führende Ableitung war folgende:

Durch den Strom werden Wasserstoffionen aus der Lösung in die Doppelschicht hinübergeführt und durch Elektronen, die aus der Elektrode zu den Ionen hinüberspringen, mit grosser Geschwindigkeit neutralisiert:

$$H^+ + \Theta = H.$$

Die neutralen Wasserstoffatome vereinigen sich zu Molekülen:

$$2H = H_2.$$

Nach TAFEL ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion geschwindigkeitsbestimmend für die Wasserstoffentwicklung. In stationärem Zustande ist nun die Stromdichte J ein Mass für die in der Zeiteinheit entladenen Wasserstoffionen:

$$\frac{J}{F} = -\frac{dc_H}{dt} = k_1 c_H^2. \tag{4}$$

Andererseits ist

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_H}{c_l},$$

wo ε das Elektrodenpotential, ε_0 das Normalwasserstoffpotential ist. Aus diesen Gleichungen ergibt sich bei konstanter Konzentration c_l der Lösung

$$\varepsilon = \text{const} - \frac{RT}{2F} \ln J.$$

Da eine dauernde Wasserstoffabscheidung unterhalb des reversiblen Wasserstoffpotentials (ε_r) nicht möglich ist, so kann ε nicht positiver als ε_r sein, im allgemeinen wird ersteres bei Stromdurchgang um den Betrag der Überspannung (η) negativer sein:

$$\varepsilon = \varepsilon_r + \eta.$$

Wird ε_r mit der Konstanten zusammengefasst, so ergibt sich nach TAFEL folgende Beziehung für die Überspannung bei konstanter Elektrolytkonzentration[1]):

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{2F} \ln J \text{ oder } = a - b' \ln J. \tag{5}$$

Daher ist

$$b = \frac{d\eta}{d \log J} = 2{\cdot}3 \frac{RT}{2F} = 0{\cdot}029 \tag{6}$$

(bei Zimmertemperatur), während experimentell 0·11 bis 0·12, also ein mit der Theorie unverträglich hoher Wert gefunden wurde.

Der vorher besprochene Anstieg der Polarisationsspannung hat gelehrt, dass neutrale Wasserstoffatome an der Elektrode nur in sehr untergeordnetem Mass vorhanden sein können. Es ist also durchaus wahrscheinlich, dass die Bildung der Moleküle aus zwei neutralen Atomen sehr selten vorkommt und ein anderer Reaktionsweg vorherrschend ist.

Man könnte vielleicht daran denken, dass die aus den Wasserstoffionen der Lösungsseite und den entsprechenden Elektronen der Metallseite der Doppelschicht bestehenden Dipole direkt zu neutralen Wasserstoffmolekülen sich vereinigen. Dieser Reaktionsweg ist aber praktisch auch nicht möglich, denn die in Frage stehenden Dipole üben eine grosse Abstossung aufeinander, so dass die Wahrscheinlichkeit der Vereinigung viel zu klein ist, um eine endliche Reaktionsgeschwindigkeit zu gewährleisten.

[1]) Dabei ist vorausgesetzt, dass man so weit von ε_r entfernt ist, dass der Vorgang als praktisch einseitig verlaufend behandelt werden kann, was von $\eta > 0{\cdot}03$ Volt ab genügend richtig sein wird.

Die nächstfolgende Möglichkeit wäre die, dass ein gelegentlich gebildetes Wasserstoffatom mit einem Wasserstoffion der Doppelschicht ein Molekülion bildet, welches sich dann zum Molekül neutralisiert:

$$1.\ H^{+} + \Theta = H,$$
$$2.\ H + H^{+} = H_2^{+},$$
$$3.\ H_2^{+} + \Theta = H_2.$$

Wir wollen nun annehmen, dass der langsamste also geschwindigkeitsbestimmende Vorgang dabei Vorgang 1, der Übertritt eines Elektrons zum Wasserstoffion ist. Ist U die für das Überspringen eines Elektrons aus dem Metall zu einem Wasserstoffion der Doppelschicht nötige Aktivierungsenergie, falls keine Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung besteht (also beim „absoluten Nullpotential"), so ist die Zahl der sekundlich neutralisierten Wasserstoffionen

$$Z_0 = k_2' c_+ e^{-\frac{U}{RT}}, \tag{7}$$

wo k_2' eine Konstante und c_+ die Oberflächenkonzentration der Wasserstoffionen in der Doppelschicht ist.

Fig. 2.

Besteht eine Potentialdifferenz E zwischen Elektrode und Lösung in dem Sinne, dass die Lösung positiv gegen die Elektrode geladen ist, so wird der Übertritt eines Elektrons aus dem Metall zu einem Ion der Doppelschicht durch das von den benachbarten Ionen herrührende Feld begünstigt (siehe Fig. 2). Die Übertrittsenergie wird um einen Betrag αEF erniedrigt, wo α eine zunächst nicht näher bestimmte Grösse ($\alpha < 1$) ist. Die Zahl der sekundlich erfolgenden Neutralisationen wird also in diesem Falle

$$Z_E = k_2' c_+ e^{-\frac{U+\alpha EF}{RT}} = k_2 c_+ e^{-\frac{\alpha EF}{RT}}. \tag{8}$$

(Nach der gewöhnlichen Vorzeichendefinition der Elektrodenpotentiale, nach welcher das Vorzeichen von E den Ladungssinn der Elektrode anzeigt, ist E in diesem Fall negativ, folglich $U + \alpha EF < U$.)

Der inverse Vorgang, nämlich der Übertritt eines Elektrons von einem neutralen Wasserstoffatom zum Metall muss durch das Poten-

tial der Doppelschicht in genau entgegengesetzter Weise beeinflusst werden, so dass sich die Zahl der sekundlichen Ionisierungen in Analogie zum Vorangehenden ergibt:

$$Z_H = k_3' c_H e^{-\frac{W - \alpha E F}{R T}} = k_3 c_H e^{+\frac{\alpha E F}{R T}}. \qquad (9)$$

Beim Gleichgewichtspotential (E_r) ist $Z_E = Z_H$. Daraus berechnet sich die Konzentration der Wasserstoffatome an der Elektrodenoberfläche:

$$c_H = k_4 c_+ e^{-\frac{2 \alpha E_r F}{R T}}. \qquad (10)$$

Andererseits berechnet sich c_H aus der Nernstschen Gleichung zu

$$c_H = k_5 c_l e^{-\frac{E_r F}{R T}}, \qquad (11)$$

d. h. es ist:

$$k_4 c_+ e^{-\frac{2 \alpha E_r F}{R T}} = k_5 c_l e^{-\frac{E_r F}{R T}}. \qquad (12)$$

c_+ ist einerseits von der Konzentration c_l der Wasserstoffionen in der Lösung, andererseits vom Elektrodenpotential abhängig. Die Doppelschicht enthält nämlich sowohl Anionen als Kationen, d. h. eine gewisse Menge Säure, die in erster Annäherung proportional der Säurekonzentration der Lösung ist. Ausserdem ist noch ein, dem Elektrodenpotential entsprechender Überschuss von positiven oder negativen Ionen vorhanden. Bei konstanter Säurekonzentration der Lösung ändert sich dieser Überschuss mit dem Elektrodenpotential. Diese Änderung geht nach dem eingangs Gesagten linear mit dem Potential, und zwar so, dass zur Erhöhung des Elektrodenpotentials um 0·10 Volt die Abscheidung des $^1/_{3000}$ Teiles einer monoatomaren Wasserstoffschicht nötig ist. Da die Überspannungsmessungen aus experimentellen Gründen in verhältnismässig konzentrierten (1 bis 0·1 Mol/Liter) Lösungen ausgeführt werden, verändert sich in den, für das Experiment zugänglichen Fällen die Gesamtkonzentration der Wasserstoffionen in der Doppelschicht sicher viel langsamer als linear mit dem Potential. Man kann also unter den für uns in Betracht kommenden Bedingungen c_+ neben dem Exponentialfaktor in erster Annäherung als unabhängig von E betrachten.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich aus Gleichung (12):

$$\alpha = 0·5.$$

Da wir den Neutralisationsvorgang als geschwindigkeitsbestimmend angenommen haben, so ist die Stromdichte bei der Elektrolyse durch die Differenz der Geschwindigkeit der Neutralisation der Wasser-

stoffionen und der Ionisation der Wasserstoffatome der Elektrodenoberfläche bestimmt:

$$\frac{J}{F} = k_2 c_+ e^{-\frac{\alpha E F}{RT}} - k_3 c_H e^{+\frac{\alpha E F}{RT}}. \tag{13}$$

Bei dem reversiblen Wasserstoffpotential E_r ist die Stromdichte Null:

$$\frac{J}{F} = k_2 c_+ e^{-\frac{\alpha E_r F}{RT}} - k_3 c_H e^{+\frac{\alpha E_r F}{RT}} = 0. \tag{14}$$

Bei einer Überspannung $\eta\,(<0)$ ist also die Stromdichte:

$$J = F k_2 c_+ e^{-\frac{\alpha(E_r+\eta)F}{RT}} - c_H F k_3 e^{+\frac{\alpha(E_r+\eta)F}{RT}} = k_6 e^{-\frac{\alpha\eta F}{RT}} c_+ - k_7 c_H e^{+\frac{\alpha\eta F}{RT}}. \tag{15}$$

In einiger Entfernung (~0·03 Volt) vom reversiblen Potential ist das zweite Glied mit dem effektiv negativen Exponenten neben dem ersten praktisch zu vernachlässigen:

$$J = k_6 c_+ e^{-\frac{\alpha\eta F}{RT}}. \tag{16}$$

Daraus ergibt sich die Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration der Lösung:

$$\eta = \mathrm{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln J = \mathrm{const} - \frac{2RT}{F} \ln J \tag{17}$$

und $$b = \frac{d\eta}{d \log J} = 2{\cdot}3\,\frac{2RT}{F} = 0{\cdot}116$$

(bei Zimmertemperatur).

Dieser Wert von b stimmt sehr gut mit dem experimentell gefundenen überein. Die sorgfältigen Untersuchungen von Bowden und Rideal[1]), sowie von Baars[2]) haben gezeigt, dass die Konstante b, abgesehen von Platin (siehe unten) und dem nicht als indifferent zu betrachtenden Blei ($b = 0{\cdot}20$) für die in der Tabelle 1 angeführten indifferenten Metalle ungefähr denselben Wert hat.

Tabelle 1.

Elektrode	b	Beobachter
Silber	0·117	Bowden und Rideal.
Quecksilber .	0·120	
Nickel	0·113	
Gold	0·123	Baars.
Silber	0·120	
Kupfer	0·105	
	Mittel 0·116	

[1]) Bowden und Rideal, loc. cit. [2]) Baars, loc. cit.

Nicht nur der Absolutwert von b, sondern auch seine Temperaturabhängigkeit stimmt mit der Erfahrung überein. In der Tabelle 2 ist der für verschiedene Temperaturen berechnete Wert von b mit dem von Bowden[1]) bei Quecksilberelektroden experimentell gefundenen verglichen:

Tabelle 2.

T^0	$b_{\text{gef.}} = \frac{d\eta}{d \log J}$	$b_{\text{theor.}} = 2{\cdot}3\,\frac{2RT}{F}$
273	0·108	0·107
309	0·123	0·122
345	0·141	0·136

Ein von den übrigen Metallen abweichendes Verhalten zeigt Platin. Bei ausgeglühtem und dadurch aktiviertem Platin ist b merklich kleiner und zwar $\sim 0{\cdot}08$. Dies ist wohl folgendermassen zu erklären: Beim Ausglühen des Platins bildet sich eine dünne Oxydschicht, welche bei der kathodischen Behandlung der Elektrode reduziert wird. War die Oxydschicht nur sehr dünn, so wird dadurch zwar die wahre zugängliche Oberfläche nicht wesentlich vergrössert, aber die Beschaffenheit derselben wird verändert. Es bilden sich nischenartig ausgebildete aktive Stellen von atomaren Dimensionen, wo die Wasserstoffionen der Doppelschicht von mehreren Seiten von Metallatomen umgeben sind (Fig. 3). An diesen aktiven Stellen, die auch den Kristallwachstumsstellen entsprechen, sind die Ionen mehr oder weniger neutralisiert durch die Elektronen des umgebenden Platins, d. h. sie bilden mit den entsprechenden Elektronen des Metalls Dipole mit sehr kleinem Dipolmoment, die sich wie neutrale Atome verhalten. Für die Geschwindigkeit ihrer Vereinigung zu Molekülen würde die Tafelsche Betrachtung gelten, welche den Wert $b = 0{\cdot}029$ lieferte. Der gefundene Wert ($\sim 0{\cdot}08$) liegt zwischen diesem und dem von uns berechneten ($b = 0{\cdot}116$). Daraus können wir vermuten, dass bei aktivem Platin die Molekülbildung auf beiden Wegen nebeneinander mit kommensurabler Geschwindigkeit vor sich geht.

Fig. 3.

[1]) Bowden, loc. cit.

Über die absolute Grösse der Überspannung verschiedener Metalle bei gleicher Stromdichte lässt sich theoretisch aus obigen nichts vorhersagen. Sie ist nach unserer Auffassung durch die additive Konstante der Gleichung (17) bestimmt, welche unter anderen die individuellen Übertrittsarbeiten U der Elektronen aus den Metallen zu den Ionen der Doppelschicht enthalten.

Das Abklingen der Überspannung.

Wird bei einer Wasserstoffelektrolyse der Strom unterbrochen, so fällt die Überspannung ab. Derjenige Teil der Wasserstoffionen der Doppelschicht, der der Überspannung entspricht, wird allmählich unter Bildung von Wasserstoffmolekülen verbraucht. Die Geschwindigkeit der Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration der Doppelschicht, d. h. die Zahl der sekundlich stattgefundenen Neutralisationen bestimmt das Abklingen der Überspannung. Es ist also

$$-\frac{d\eta}{dt} = -\frac{dc_+}{dt} = k_6 c_+ e^{-\frac{\alpha \eta F}{RT}} = k_8 e^{-k_9 \eta}, \qquad (18)$$

wenn wir wieder c_+ neben dem Exponentialausdruck in erster Annäherung als konstant ansehen. Auf Grund von Gleichung (3) können wir auch schreiben:

$$-\frac{d\eta}{dt} = -\frac{dc_+}{dt} = k_{10} e^{-k_{11} \Delta (c_+ - c_-)}. \qquad (19)$$

Diese Gleichung stimmt mit der von Bowden und Rideal[1]), sowie von Baars[2]) auf Grund ihrer Untersuchungen empirisch aufgestellten Gleichung überein.

Zusammenfassung.

An Hand des vorliegenden experimentellen Materials wurde gezeigt, dass während der Ausbildung der Überspannung, solange noch keine Wasserstoffentwicklung stattfindet, die durch den Strom an die Elektrode beförderten Wasserstoffionen nicht in merklichen Mengen entladen, sondern einfach in die Doppelschicht eingereiht werden. Es wurde auf Grund dieser Erkenntnis eine Theorie der Überspannung entwickelt, welche den Absolutwert der Konstante $b = \frac{d\eta}{d \log J} = 0.116$ der Tafelschen Gleichung, deren Temperaturabhängigkeit und das Abklingen der Überspannung nach Unterbrechung der Elektrolyse richtig wiedergibt.

[1]) Bowden und Rideal, loc. cit. [2]) Baars, loc. cit.

Berlin-Charlottenburg, Institut f. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.

Über die Trennung von Elementen bei gewichtslosen Mengen.

Von

Otto Erbacher und Kurt Philipp.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung.)

(Eingegangen am 8. 8. 30.)

Es wird eine Methode angegeben, Polonium und Radium E praktisch frei von ihren Muttersubstanzen (Radium D und Radium E bzw. Radium D allein) zu erhalten. Anschliessend wird die Adsorption von Ionen an Metallen diskutiert.

Die Radioaktivität gewisser Elemente gestattet eine quantitative Bestimmung von äusserst geringen Substanzmengen, wie sie bei inaktiven Elementen weit jenseits der Nachweisbarkeit liegen. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, das chemische Verhalten von Elementen bei praktisch gewichtslosen Mengen zu studieren. Zahlreiche Untersuchungen dieser Art sind bereits ausgeführt worden, und ihre Ergebnisse weisen darauf hin, dass das chemische Verhalten der gewichtslosen Radioelemente keine durch die winzigen Mengen bedingte Sonderstellung einnimmt, sondern, abgesehen von den durch den Zerfall gegebenen besonderen Erscheinungen, durchaus in den Rahmen der gewöhnlichen Chemie eingeordnet werden kann. So haben auch die Verfasser vor einiger Zeit zeigen können, dass die elektrochemische Abscheidung der beiden praktisch gewichtslosen Radioelemente Polonium und Radium E (Wismut) auf unedleren Metallen sowohl hinsichtlich der Geschwindigkeit als auch Vollständigkeit nach einer einfachen Gleichung der chemischen Kinetik vor sich geht[1]). Die Abscheidungen waren aus einer $^1/_{10}$ norm. salzsauren Radium D-Lösung erfolgt, und zwar war das *Po* auf Silber und das *Ra* E auf Nickel niedergeschlagen worden. Dabei zeigte sich, dass auf den Metallblechen trotz Abwaschens immer auch ein geringer Prozentsatz der unedleren Radioelemente verblieb, also bei der Abscheidung von Polonium etwas (aktives) Wismut und Blei, bei der Abscheidung von Wismut etwas Blei. Die vorliegende Untersuchung sollte nun aufklären, ob und in welchem Ausmass eine weitere Verdrängung der in

---

[1]) O. Erbacher und K. Philipp, Z. Physik 51, 309. 1928. Siehe auch G. Tammann und C. Wilson, Z. anorg. Ch. 173, 137. 1928.

äusserst geringer Menge vorliegenden unedleren Radioelemente durch eine Wiederholung der elektrochemischen Abscheidung des edleren Elements erfolgt. Hinsichtlich der Abscheidungsbedingungen und der Messmethodik sei auf unsere frühere Arbeit verwiesen.

Polonium. Zur Wiederholung der elektrochemischen Abscheidung muss das auf Silber niedergeschlagene Polonium wieder vollständig in Lösung gebracht werden. Dies geschieht nach I. Curie[1]) zweckmässig dadurch, dass das Silber erst in verdünnter HNO_3 gelöst und dann mit einem grossen Überschuss von HCl wieder gefällt wird[2]). Das Polonium bleibt dabei in der Lösung, die nach dem Verdünnen vom $AgCl$ abgegossen wird. Nach nochmaliger vorsichtiger Behandlung des Niederschlags mit Königswasser und Abgiessen der verdünnten Lösung befindet sich das ganze Polonium in den beiden Dekantaten. Aus $^1/_{10}$ norm. HCl-Lösung kann dann das Polonium in der früher beschriebenen Weise wieder vollständig auf Silber abgeschieden werden. Wir haben auf diesem Wege die elektrochemische Abscheidung des Poloniums wiederholt durchgeführt und dabei die mit dem Polonium jeweils niedergeschlagenen Mengen von Radium E und Radium D durch Bestimmung der β-Strahlenaktivität in Zeitabständen festgestellt. Das Ergebnis der ganzen Verarbeitung ist aus der Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

3·14 mg *Ra*-Äquivalent Polonium, das ist $6{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$ mg Gewicht, enthielten:

Anzahl der Abscheidungen	Radium E		Radium D		Verhältnis *Ra* D : *Po* in *Ra*-Äquivalenten
	mg *Ra*-Äquivalent	mg Gewicht	mg *Ra*-Äquivalent	mg Gewicht[3])	
1. Abscheidung[4]) .	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	$8{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$
2. Abscheidung . .	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$8{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
3. Abscheidung . .	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-10}$	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$
4. Abscheidung . .	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$

[1]) I. Curie, J. Chim. physique **22**, 471. 1925. [2]) Ein eventueller schwarzer Rückstand — wahrscheinlich Silberperoxyd Ag_2O_2, das sich durch Einwirkung von feuchtem Ozon (Strahlenwirkung) an der Silberoberfläche bildet, vgl. Gmelin-Kraut, Bd. V, 2, 7. Aufl., S. 46 — wird nach Zufügen von konzentrierter HNO_3 ebenfalls in Chlorid verwandelt. [3]) Das *Ra* D war infolge seiner Herkunft aus altem Radiumsalz mit Radium G (Blei) vermischt. [4]) Die hier angegebenen *Ra* E- und *Ra* D-Mengen waren ebenso wie das *Po* auf einer grösseren Anzahl von Silberblechen niedergeschlagen, die zusammen weiterverarbeitet wurden. Wäre

Bei den Abscheidungen Nr. 3 und 4 wurde von der gemessenen Aktivität ein durch besondere Absorptionsmessungen festgestellter Anteil (bei Nr. 4: $^2/_3$) einer sehr weichen Strahlung ($1{\cdot}16 \cdot 10^{-3}$ cm Halbwertsdicke in *Al*, $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Al} = 230$) abgezogen. Es handelt sich hier offenbar um die bereits von CHADWICK und RUSSELL[1]) beobachtete charakteristische Röntgenstrahlung, die von den α-Strahlen im Polonium selbst oder vielmehr seinem Folgeprodukt *Ra* G (Radiumblei) erzeugt wird.

Radium E. Auf Nickel frisch abgeschiedenes Radium E kann nach unseren Versuchen durch etwa 15 Minuten lange Behandlung mit heisser 25%iger *HCl* praktisch vollständig wieder in Lösung gebracht werden. Die dabei ebenfalls in Lösung gegangene geringe Nickelmenge stört eine neuerliche Abscheidung des *Ra* E auf Nickel nicht. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das Ablösen des Radium E von Nickel selbst bei längerer Säureeinwirkung nur sehr mangelhaft erfolgt, wenn seit der Abscheidung bereits einige Zeit vergangen ist. Um nun zu ermöglichen, dass das Radium E jederzeit wieder vollständig in Lösung übergeführt werden kann, haben wir für die elektrochemische Abscheidung an Stelle der Nickelbleche sehr dünn vernickelte Platinbleche eingeführt. Von diesen kann die geringe Nickelmenge und damit auch das Radium E jederzeit vollständig mit *HCl* abgelöst werden. Das Radium E kann dann neuerdings in der bereits beschriebenen Weise aus $^1/_{10}$ norm. *HCl*-Lösung vollständig abgeschieden werden. Auf diese Weise wurde die elektrochemische Abscheidung des Radium E wiederholt ausgeführt. Da das hierbei ebenfalls niedergeschlagene Radium D erst nach dem Zerfall des ganzen überschüssigen Radium E durch die restliche konstante β-Aktivität festgestellt werden kann, haben wir mit gleichen Ausgangsmengen von Radium D und Radium E einige Versuchsreihen mit steigender Anzahl von Abscheidungen angestellt. Im folgenden sind die Ergebnisse angeführt. Bemerkt sei noch, dass bei der Messung der Endpräparate der einzelnen Reihen ein experimenteller Abfall (bis zu 12 Halbwertszeiten) gefunden wurde, der einer Halbwertszeit von Radium E von $5{\cdot}00 \pm 0{\cdot}03$ Tage entsprach.

---

die Abscheidung der angegebenen *Po*-Menge aus einer Lösung der entsprechenden Gleichgewichtsmenge *Ra* D erfolgt, so hätte sie nach unseren früheren Erfahrungen bereits das erste Mal zu einem etwa zehnmal günstigeren Abreicherungsverhältnis geführt.

[1]) J. CHADWICK und A. S. RUSSELL, Phil. Mag. (6) 27, 112. 1914.

Tabelle 2.

Bei einer Ausgangsmenge von 1·88 mg *Ra*-Äquivalent Radium E, das ist $1{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$ mg Gewicht, und 1·88 mg *Ra*-Äquivalent Radium D, das ist $7{\cdot}7 \cdot 10^{-1}$ mg Gewicht, wurden abgeschieden:

Anzahl der Abscheidungen	Radium D		Verhältnis *Ra* D : *Ra* E in *Ra*-Äquivalenten
	mg *Ra*-Äquivalent	mg Gewicht[1]	
1. Abscheidung . .	$9{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$
2. Abscheidung . .	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ [2]
3. Abscheidung . .	etwa $1 \cdot 10^{-6}$ [3]	etwa $4 \cdot 10^{-7}$	etwa $1 \cdot 10^{-6}$ [2]

Ergebnis der Versuche. Aus den beiden Zusammenstellungen der Versuchsergebnisse ist ersichtlich, dass ein Gemisch von Elementen auch dann noch auf einem normalen chemischen Weg vollständig getrennt werden kann (in vorliegender Untersuchung im Verhältnis 1 zu etwa 10^{-6}), wenn die Elemente nur in den angegebenen äusserst geringen Mengen vorliegen. Bei dieser Trennung haben wir es mit der Auswirkung zweier verschiedener Vorgänge zu tun. Der eine Vorgang besteht in der elektrochemischen Abscheidung eines gelösten Metalls auf einem unedleren Metall. Dieser Prozess erfolgt, worauf eingangs bereits hingewiesen wurde, auch beim Vorliegen von praktisch gewichtslosen Substanzmengen vollständig nach einer einfachen Gleichung der chemischen Kinetik. Nun führt aber eine einmalige elektrochemische Abscheidung des edleren Metalls noch nicht zu einer vollständigen Trennung, weil auch ein kleiner Teil der gelösten unedleren Metalle auf edleren Metallen niedergeschlagen wird. Bei diesem zweiten Vorgang handelt es sich um eine Adsorption von Ionen an der Oberfläche eines edleren Metalls. Über die Adsorption bei einem System Metall—Metallsalzlösung sind bis jetzt nur wenige Untersuchungen ausgeführt worden. v. EULER[4]) hat die Adsorption von *Ag*-Ionen an Silber und an Gold untersucht. Im ersteren Falle, also bei der Adsorption von Ionen am eigenen Metall dürfte sie durch einen gleichzeitigen Austauschvorgang überlagert werden, wie dies bei der Adsorption von *Pb*-Ionen an Blei durch v. HEVESY und BILTZ[5]) gefunden wurde. Im letzteren Falle der v. EULERschen Untersuchung, wo es

---

[1]) Siehe Fussnote 3, S. 215. [2]) Diese Verhältniszahlen wurden durch teilweisen Zerfall des *Ra* E während der Verarbeitung etwas herabgedrückt. [3]) Wir befanden uns hier an der Grenze der Messbarkeit. [4]) H. v. EULER, Z. Elektrochem. 28, 446. 1922. [5]) G. v. HEVESY und M. BILTZ, Z. physikal. Ch. (B) 3, 276. 1929.

sich um eine reine Adsorption von Ionen an einem edleren Metall handelt, wurde eine Zunahme der abgeschiedenen Silbermenge mit steigender Ausgangsmenge in der Lösung und gleichzeitig dabei ein Übergang zu einem Grenzwert festgestellt, wie er für eine Adsorption charakteristisch ist. Weiterhin haben Untersuchungen von Tammann und Mitarbeitern[1]) ergeben, dass es sich auch bei der zu einem geringen Prozentsatz erfolgenden Abscheidung von Polonium auf edleren Elementen wie Gold und Platin, wo also praktisch nur gewichtslose Mengen in Lösung vorliegen, um einen Adsorptionsvorgang handelt. Nun wurde von uns schon früher[2]) die Beobachtung gemacht, dass bei der elektrochemischen Abscheidung von Polonium und Radium E aus einer Radium D-Lösung die Abreicherung des *Ra* D (*Pb*) in um so geringerem Ausmass erfolgt, je geringer die Ausgangsmenge des *Ra* D in der Lösung war. Die Resultate vorliegender Untersuchung haben diesen Befund bestätigt und lassen darüber hinaus auch noch einen gewissen Gang in Richtung einer Verlangsamung dieser Abreicherung bei abnehmenden Bleimengen in der Ausgangslösung erkennen. Dieselbe Richtung ist aber auch durch die Adsorptionsisotherme von Freundlich wiedergegeben. Es ist eine Untersuchung darüber im Gange, inwieweit sich die Adsorption von Ionen an Metallflächen durch die Adsorptionsisotherme darstellen lässt, und zwar erstreckt sich die Prüfung auf gewichtsmässige Ausgangsmengen des Adsorptivs, welcher Fall in der v. Eulerschen Untersuchung behandelt wird, bis herunter zu gewichtslosen Substanzmengen, bei denen nach den Ergebnissen vorliegender Untersuchung ebenfalls noch ein gesetzmässiges Adsorptionsverhalten vorzuliegen scheint.

---

[1]) Tammann und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **156**, 275. 1926. **168**, 260. 1928. **173**, 146. 1928. [2]) O. Erbacher und K. Philipp, loc. cit.

Die Adsorption in Lösungen im Zusammenhang mit den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels. I.

Von

Erich Heymann und Erich Boye.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 8. 30.)

Die zu erwartenden Zusammenhänge zwischen dem dielektrischen Aufbau (Molekularpolarisation, Molekularrefraktion, Dipolmoment) von Lösungsmitteln und der Adsorption eines gelösten Stoffes aus einem derartigen Lösungsmittel an ein Adsorbens werden diskutiert; ferner auch die zu erwartenden Komplikationen und ihre Ursachen. Weiterhin wird auf den Zusammenhang mit kolloidchemischen Problemen hingewiesen.

Zu den Versuchen wurde weitgehend gereinigte, nahezu aschefreie Holzkohle verwendet. Untersucht man die Adsorption eines gelösten Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln, so findet man in vielen Fällen die erwartete Antibasie zwischen der Adsorption des gelösten Stoffes und dem Dipolmoment, bzw. der Molekularpolarisation des Lösungsmittels; in anderen Fällen versagt jedoch diese Beziehung. Im allgemeinen stimmt sie nur dann gut, wenn man sich auf Lösungsmittel beschränkt, die chemisch nicht zu verschieden sind, wie z. B. die Reihe der Methanchloride, sowie die homologe Reihe der Alkohole; hier sinkt die Adsorbierbarkeit eines gelösten Stoffes (Benzoesäure, Pikrinsäure) mit steigender Deformierbarkeit des Alkohols.

Sehr deutliche Zusammenhänge ergab die Untersuchung der Lösungsmittelgemische. Die hier gewonnenen Adsorptionskurven (prozentige Adsorption in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches) stehen in Beziehung zu den Kurven der Molekularpolarisation (P_{12} und P_2) der Lösungsmittelgemische. Geradlinige Adsorptionskurven werden erhalten, wenn beide Komponenten des Lösungsmittelgemisches nicht polar sind, ferner auch, wenn zwar eine Komponente polar ist, wenn aber ihre Eigenpolarisation (P_2) durch die nichtpolare nicht oder nur wenig verändert wird. Wird dagegen die Eigenpolarisation der polaren Komponente (P_2-Kurve) durch die nichtpolare infolge einer Änderung des Dipolassoziationsgrades stark verändert, so werden stark gekrümmte Adsorptionskurven erhalten. Besitzt z. B. die P_2-Kurve ein Maximum, so hat die Adsorptionskurve ein Minimum. Gekrümmte Adsorptionskurven (fast stets konkav mit Minimum) werden ferner erhalten, wenn beide Komponenten des Lösungsmittelgemisches polar sind. Für jeden der genannten Fälle werden mehrere Lösungsmittelpaare, sowie mehrere Adsorbenda herangezogen. Zum Schluss wird unter anderem die Adsorption in Lösungsmittelgemischen noch im Zusammenhang mit anderen physikalischen Grössen (Dampfdruckkurven, Löslichkeitskurven) kurz diskutiert.

A. Allgemeiner Teil.

I.

Die Adsorption von Lösungen ist in den letzten Jahren vielfach im Zusammenhang mit der Löslichkeit des Adsorptivs untersucht worden. Es besteht im allgemeinen Antibasie zwischen der Adsorbierbarkeit und der Löslichkeit eines Stoffes [FREUNDLICH[1])]. Die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Adsorption sind zuerst von LUNDELIUS[2]) experimentell geprüft worden, später von ANGELESCU und COMANESCU[3]), von SATA[4]) im FREUNDLICHschen Laboratorium und von HERZ und LEVI[5]). In vielen Fällen haben sich quantitative Beziehungen bewährt.

Versucht man, Zusammenhänge zwischen der Adsorption und gewissen molekularkinetischen Eigenschaften zu suchen, so ergeben sich beträchtliche Schwierigkeiten. Schon bei der Gasadsorption, die ja den vergleichsweise einfacheren Fall darstellt, ist es schwierig, allgemein gültige Beziehungen zu finden.

Neben der Oberflächenspannungstheorie (FREUNDLICH) und den Theorien von POLANYI und LANGMUIR[6]) ist in den letzten Jahren eine elektrostatische Theorie der Gasadsorption ausgebaut worden [DEBYE[7]), JAQUET[8]), LORENZ und LANDÉ[9]), MAGNUS[10])]. Nach ihr ist die Adsorption bedingt durch das elektrische Feld der Molekeln des Adsorptivs, während zunächst ein vom Adsorbens herrührendes elektrisches Feld nicht berücksichtigt wird. Dagegen wird angenommen, dass das elektrische Feld der Gasmolekeln auch das Gitter des Adsorbens polarisiert und die Adsorption wird so berechnet, dass man annimmt, ein im Gasraum befindliches Molekül werde von seinem Spiegelbild in der festen Phase angezogen. Das elektrische Feld der Gasmolekel ist bedingt einmal durch ein etwa von vornherein vorhandenes Dipolmoment. Es kann aber auch in einem elektrisch neutralen Molekül in einer Grenzfläche durch Verzerrung des Moleküls ein Dipolmoment induziert werden, d. h. das Molekül wird polarisiert. Ferner kann das Moment eines permanenten Dipols in einer Grenz-

---

[1]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie IV, 1. [2]) LUNDELIUS, Koll. Z. **26**, 245. 1920. [3]) ANGELESCU und COMANESCU, Koll. Z. **44**, 288. 1928. [4]) SATA, Koll. Z. **49**, 275. 1929. [5]) HERZ und LEVI, Koll. Z. **50**, 21. 1930. [6]) Literatur über diese Theorien siehe FREUNDLICH, Kapillarchemie, 4. Aufl., Bd. I. 1930. [7]) DEBYE, Physica **1**, 362. 1921. [8]) Siehe E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 55ff. Leipzig 1928. [9]) LORENZ und LANDÉ, Z. anorg. Ch. **125**, 47. 1922. [10]) A. MAGNUS, Z. physikal. Ch. **142**, 401. 1929.

fläche, je nach dem Grad seiner Polarisierbarkeit verändert werden. Für den Fall, dass das Gas sehr verdünnt ist, dass also eine gegenseitige Beeinflussung der Gasmoleküle ausgeschlossen bleibt, d. h. also in einem Gebiet, in dem noch direkte Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Gasdruck besteht, haben Lorenz und Landé eine ziemlich komplizierte Beziehung zwischen adsorbierter Menge und dem Dipolmoment des Gases abgeleitet, die eine Symbasie von adsorbierter Menge und Dipolmoment erwarten lässt. Hierbei ist unter dem Dipolmoment nicht das permanente Moment zu verstehen, wie man es etwa aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten oder nach der Debyeschen Methode der verdünnten Lösungen errechnet. Es muss vielmehr ein Moment in Ansatz gebracht werden, wie es in der Grenzfläche herrscht, d. h. zu dem permanenten Moment kommt noch eine Komponente hinzu, die der Polarisierbarkeit Rechnung trägt; die Berechnung dieses induzierten Moments ist bisher nur in wenigen Fällen versucht worden, z. B. bei der CO_2-Molekel (Magnus, loc. cit.).

II.

Versucht man, diese Betrachtungen auf die Adsorption in Lösungen zu übertragen, so muss man sich zunächst erinnern, dass das, was man als Adsorption in Lösungen misst, eine Differenz zwischen der Adsorption des gelösten Stoffes und derjenigen des Lösungsmittels ist. Für ein und denselben gelösten Stoff — sehr verdünnte Lösungen vorausgesetzt — kann man annehmen, dass seine Adsorbierbarkeit in einem Lösungsmittel um so grösser ist, je geringer die Adsorbierbarkeit des Lösungsmittels selbst ist. Anschliessend an die Betrachtungen bei der Gasadsorption kann man folgern, dass die Adsorbierbarkeit des Lösungsmittels mit dem Dipolmoment zusammenhängt, und zwar so, dass sie mit steigendem Dipolmoment grösser wird. Hieraus würde dann ohne weiteres folgen, dass die Adsorbierbarkeit ein und desselben gelösten Stoffes um so kleiner ist, je grösser das Dipolmoment des Lösungsmittels ist; wobei allerdings die Voraussetzung gemacht ist, dass das Dipolmoment des gelösten Stoffes, wenn überhaupt, durch die verschiedenen Lösungsmittel nicht oder in gleicher Weise verändert wird.

Man wird aber auch hier nicht einfach erwarten dürfen, dass die Adsorbierbarkeit im Zusammenhang steht mit dem Dipolmoment, welches man für Gase oder verdünnte Lösungen ableitet. Man wird hier in noch höherem Mass als bei der Gasadsorption neben dem permanenten

Moment (μ) das induzierte zu berücksichtigen, also der Polarisierbarkeit (α) Rechnung zu tragen haben. Nach DEBYE[1]) ist das mittlere elektrische Moment einer Molekel durch den Ausdruck

$$m = \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3KT}\right) F \tag{1}$$

gegeben. Hierin ist K die BOLTZMANNsche Konstante und T die absolute Temperatur; α_0 kennzeichnet den (temperaturunabhängigen) Deformationseffekt in einem Feld F und $\frac{\mu^2}{3KT}$ den (temperaturabhängigen) Orientierungseffekt. Die Grösse F in der Grenzfläche kennt man selbstverständlich nicht; man muss sich im vorliegenden Falle begnügen, die Polarisierbarkeit

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3KT} \tag{2}$$

heranzuziehen, welche der Molekularpolarisation (P_ε) direkt proportional ist:

$$P_\varepsilon = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3KT}\right) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}. \tag{3}$$

Hierin ist N die LOSCHMIDTsche Zahl, ε die Dielektrizitätskonstante, M das Molekulargewicht und d die Dichte.

Für den Fall, dass es sich um den Vergleich mehrerer Lösungsmittel mit gleichem permanentem Dipolmoment, aber verschiedener Deformierbarkeit handelt, kann es auch nützlich sein, die Molekularrefraktion

$$P_n = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \tag{4}$$

(n ist der Brechungsindex) heranzuziehen, die ja bekanntlich nur ein Mass für den Anteil der Polarisierbarkeit darstellt, der von der Deformation herrührt.

Die Berechnung des Dipolmoments kann bekanntlich aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten oder aus der Molekularpolarisation und der Molekularrefraktion erfolgen. Will man so das elektrische Moment eines Moleküls berechnen, so muss die Messung der Dielektrizitätskonstanten im Gaszustand oder in der verdünnten Lösung des zu untersuchenden Stoffes in einem nichtpolaren[2])

---

[1]) P. DEBYE, Physikal. Z. 13, 97. 1912. [2]) Dass man in vielen Fällen angenähert richtige Werte für das Dipolmoment erhält, auch wenn man polare Lösungsmittel verwendet, haben neuerdings HASSEL und UHL (loc. cit.) gezeigt.

Stoff erfolgen[1]). Man erhält so Werte, welche nicht durch die gegenseitige Behinderung, bzw. gegenseitige Polarisierung der Moleküle gefälscht sind. Will man aber, wie im vorliegenden Falle, die Polarität des Lösungsmittels im Zusammenhang mit der Adsorbierbarkeit eines gelösten Stoffes untersuchen, so ist gerade das auf diese Weise gefundene „ideale“ Moment des Lösungsmittels gar nicht die Grösse, die sich gut zum Vergleich eignet. Denn hier hat man das Lösungsmittel im kondensierten Zustand, es herrschen zwischenmolekulare Kräfte, die unter Umständen bis zur Assoziation von Lösungsmittelmolekülen führen können. Das für die Attraktionskraft zwischen einer Flüssigkeit und einer Wand wirksame Moment wird daher einen anderen Wert haben, als das Moment eines Gasmoleküls. Es erscheint somit zweckmässig, bei den folgenden Versuchen und Betrachtungen nicht nur das „ideale“ Dipolmoment zu berücksichtigen, sondern auch das Dipolmoment, das man z. B. nach der Formel von Ebert und v. Hartel[2]) aus den Dielektrizitätskonstanten der flüssigen Stoffe berechnet (sogenanntes Massenmoment nach Wo. Ostwald)

$$\mu^2 = \frac{9KT}{4\pi N}(P_\varepsilon - P_n); \tag{5}$$

hierin haben P_ε und P_n die in Gleichung (3) und (4) angegebenen Bedeutungen. In dem so berechneten Wert für das Dipolmoment finden bis zu einem gewissen Grad die Veränderungen des idealen Dipolmoments Ausdruck, welche durch die Auswirkung der zwischenmolekularen Kräfte, also auch der Assoziation der Lösungsmittelmoleküle bewirkt sind.

Vielleicht ist es praktischer, direkt die Molekularpolarisation heranzuziehen, also den Ausdruck

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = P_\varepsilon,$$

worin ε die Dielektrizitätskonstante des kondensierten Lösungsmittels ist. Die Heranziehung dieses Ausdrucks ist vielleicht deshalb von Vorteil, weil er — wie oben auseinandergesetzt — neben der Orientierungspolarisation die Deformationspolarisation enthält und weil eine

---

[1]) Literatur siehe P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig 1929; ferner J. W. Williams, Physikal. Z. 29, 204. 1928. [2]) Ebert und v. Hartel, Physikal. Z. 28, 788. 1927. Wo. Ostwald, Koll. Z. 45, 56. 1928.

mehr oder weniger starke Deformation bei der Adsorption wohl stets eintritt. Ob diese Deformation allerdings durch den genannten Ausdruck gerade in dem Mass berücksichtigt ist, wie sie bei der Adsorption auftritt, darüber wissen wir gar nichts, und es ist auch wahrscheinlich, dass ihre Grösse von Adsorbens zu Adsorbens variiert.

Eine bedeutende Schwierigkeit tritt dadurch auf, dass die Polarität des Lösungsmittels auch den Zustand des gelösten Stoffes beeinflusst. In Lösungsmitteln mit kleinem Dipolmoment tritt häufig Assoziation des gelösten Stoffes auf, besonders wenn dessen eigenes Dipolmoment grösser ist; bei Lösungsmitteln mit hohem Dipolmoment ist der gelöste Stoff zumeist einfach molekular gelöst. Es wird daher im folgenden auch auf diese Einflüsse im Zusammenhang mit Unregelmässigkeiten zu achten sein, da natürlich Assoziation des gelösten Stoffes dessen Eigendipolmoment stark verändern kann.

Es hat den Anschein, als ob in den meisten Fällen der Einfluss der Lösungsmittelmoleküle auf diejenigen des gelösten Stoffes sich darauf beschränkt, den Assoziationsgrad zu verändern. Eine stärkere direkte Beeinflussung des Dipolmoments des gelösten Stoffes durch das Lösungsmittel scheint auch bei polaren Lösungsmitteln meist nicht aufzutreten; denn Hassel und Uhl[1]) konnten zeigen, dass man in sehr vielen Fällen nach der „Methode der verdünnten Lösungen" auch richtige Werte für das Dipolmoment erhält, wenn das Lösungsmittel polar ist.

Die ganzen vorstehenden Betrachtungen enthalten allerdings einen sehr wichtigen Unsicherheitsfaktor, der daher rührt, dass wir über die gegenseitige Beeinflussung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff in der Grenzfläche überhaupt nichts wissen.

Man wird daher auch im günstigsten Falle mit sehr komplizierten Verhältnissen zu rechnen haben, und man wird zufrieden sein müssen, wenn sich qualitative Beziehungen zwischen der Adsorption eines gelösten Stoffes und der Dipolnatur des Lösungsmittels ergeben. Es sei im voraus bemerkt, dass sich neben zahlreichen Abweichungen derartige Beziehungen haben finden lassen, insbesondere wenn die chemische Natur der verschiedenen herangezogenen Lösungsmittel nicht zu verschieden war. Besonders übersichtliche Zusammenhänge lieferte die Untersuchung der Adsorption in Lösungsmittelgemischen.

---

[1]) Hassel und Uhl, Z. physikal. Ch. (B) 8, 187. 1930.

III.

Wenn wir trotz aller genannten Komplikationen eine eingehendere Untersuchung durchgeführt haben, so geschah es zum Teil auch deshalb, weil die Untersuchungen von Wo. Ostwald[1]) wichtige Zusammenhänge zwischen dem dielektrischen Aufbau von Lösungsmitteln und der Stabilität von Solen dieser Lösungsmittel, sowie der Quellung von Gelen in diesen Lösungsmitteln ergeben haben. Wo. Ostwald konnte unter anderem zeigen, dass Platinsole (durch elektrische Zerstäubung hergestellt) nur in Lösungsmitteln mit nicht zu kleinem Dipolmoment stabil sind, ferner ergaben sich interessante Beziehungen zwischen der Stabilität von Solen in Lösungsmittelgemischen und deren Molekularpolarisation. Sakurada[2]) (in Wo. Ostwalds Laboratorium) hat weiterhin Beziehungen zwischen der Molekularpolarisation von Lösungsmittelgemischen und der Quellung von Gelen in diesen Gemischen gefunden. Sowohl bei der Stabilität von Solen als auch bei der Quellung von Gelen spielt die Lösungsmittelhülle, d. h. also die „Adsorption" des Lösungsmittels eine Rolle, ja die Beziehung zwischen der Stabilität von Solen und dem Dipolmoment des Dispersionsmittels wäre ohne die Annahme eines entscheidenden Einflusses der Lösungsmitteladsorption an die Kolloidteilchen gar nicht verständlich. Es erscheint daher auch für den Ausbau der Dipoltheorie der Kolloidstabilität die Untersuchung der Adsorption in Lösungen organischer Lösungsmittel von Interesse zu sein, wenngleich hier noch eine zusätzliche Komponente, die mit den Molekeln des gelösten Stoffes zusammenhängt, hinzukommt (siehe oben). Allerdings handelt es sich bei den Stabilitätsversuchen meist um Metall- oder Sulfidsole, während bei der Untersuchung der Adsorption Kohle als Adsorbens genommen werden muss, da andere Adsorbentien (z. B. auch Kieselsäure) in organischen Lösungsmitteln zu schwach adsorbieren.

B. Methodisches.

Als Adsorbens diente weitgehend gereinigte Holzkohle. Obwohl bei der Adsorption in organischen Lösungsmitteln die Verunreinigungen wahrscheinlich keine so bedeutende Rolle spielen wie in wässerigen Lösungen, erschien es uns ratsam, mit einer aschefreien Kohle zu arbeiten. Für die Reinigungsmethodik legten wir die Ver-

---

1) Wo. Ostwald, Koll. Z. **45**, 33, 114. 1928. 2) Sakurada, Koll. Z. **43**, 277, 353. 1929. **49**, 52, 178. 1929.

fahren zugrunde, welche zuerst von BARTELL und MILLER[1]) sowie von DUBININ[2]) angewandt worden sind, und wie sie auch zur Herstellung der Kohle zu Untersuchungen über die Gasadsorption im Frankfurter Institut für physikalische Chemie üblich sind.

Die Kohle[3]) wurde fein gepulvert und 3 Tage lang unter mehrmaligem Erneuern mit konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht; hierauf wurde die Kohle 8 Tage lang mit destilliertem Wasser ausgekocht und ausgewaschen, bis Methylorange nicht mehr rot gefärbt wurde. Alsdann wurde im Trockenschrank bei 130° getrocknet und etwa 15 bis 20 Stunden im Vakuum bei 700° bis 800° entgast. Die Kohle enthielt nach dieser Prozedur noch etwa 0·1 % Asche, die im wesentlichen aus Kieselsäure bestand. Eine Entfernung der Kieselsäure (mit Flussäure) erschien uns überflüssig, da diese geringen Mengen, die dazu noch eine im Vergleich zur Kohle sehr geringe Adsorptionskraft besitzen, die Resultate kaum beeinflussen dürften. Bei den Adsorptionsversuchen mit Jod als Adsorptiv wurde die Kohle — um jede eventuelle chemische Reaktion von vornherein auszuschalten — nach der Säurereinigung bei 400° mit Jod behandelt und erst hierauf bei 800° im Vakuum entgast. Als Lösungsmittel gelangten die jeweils reinsten Präparate von Merck und Kahlbaum zur Anwendung; sie wurden nochmals getrocknet (die meisten mit Chlorcalcium, die Alkohole mit Bariumoxyd, Äther mit Natrium) und destilliert.

Die Versuche gingen dann in folgender Weise vonstatten. 25 cm^3 der Lösung wurden mit 2 g Kohle (in manchen Fällen gelangte nur 1 g zur Anwendung, bei den Versuchen mit dem sehr stark adsorbierbaren Jod nur 0·1 g) in ein Glasrohr eingeschmolzen (Flaschen mit Gummistopfen durften selbstverständlich nicht verwendet werden, aber auch mit Fett gedichtete Glasschliffe konnten zu Fehlern Anlass geben); hierauf wurde die Lösung mit der Kohle mehrere Stunden geschüttelt, eine Zeit, die bei dem feingepulverten Material zur Einstellung des Gleichgewichts vollkommen genügte. Alsdann wurde die Kohle abzentrifugiert [3500 Touren in der Minute, d. h. in der benutzten Zentrifuge ($r = \sim 10$ cm) etwa das 1300fache der Erdbeschleunigung) und hierauf die Lösung analysiert. Benzoesäure und Essigsäure wurden mit $^1/_{20}$- bis $^1/_{50}$ norm. Natronlauge (Indicator: Phenolphthalein),

---

[1]) BARTELL und MILLER, J. Am. chem. Soc. 44, 1866. 1912. [2]) DUBININ siehe NEKRASSOW, loc. cit. [3]) Es wurde eine Buchenholzkohle der Metallgesellschaft verwendet, die wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. H. v. HALBAN verdanken.

Pikrinsäure mit $^1/_{50}$ norm. Barytlauge (Indicator: Phenolphthalein), Pyridin und Triäthylamin mit $^1/_{10}$ norm. Salzsäure (Indicator: Bromphenolblau), Jod mit $^1/_{100}$ norm. Natriumthiosulfat titriert (Mikrobürette); bei der Titration wurden die Lösungen mit der doppelten Menge Wasser (ausgekocht) verdünnt. Bei Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht mischbar waren, wurde mit der doppelten Menge Wasser überschichtet und die Phasen zwischen jedem Tropfen Titrierflüssigkeit gut durcheinandergeschüttelt (Stöpselflasche); es wurde dann so lange titriert, bis der Indicator in der wässerigen Phase umgeschlagen war. In vielen Fällen wurden die so gewonnenen Ergebnisse im Flüssigkeitsinterferometer nachkontrolliert. Die interferometrische Methodik wird mit anderen Versuchen zusammen an anderer Stelle[1]) besprochen werden.

Es sei hier auf eine Beobachtung hingewiesen, welche sich besonders bei der Untersuchung der Adsorption aus Lösungsmittelgemischen bisweilen störend bemerkbar machte. Bei polaren Lösungsmitteln, die Pikrinsäure oder Benzoesäure enthielten, war es häufig nur bei allerhöchster Tourenzahl (4000) möglich, die Lösungen einigermassen blank zu zentrifugieren, wenn es sich um Lösungen der genannten Stoffe im reinen Lösungsmittel handelte; bei Gemischen machte es jedoch niemals Schwierigkeiten, die Kohle vollständig abzuzentrifugieren. Offenbar wirken die Lösungen von Benzoesäure und Pikrinsäure in reinen Lösungsmitteln stärker peptisierend auf die Kohle als in Lösungsmittelgemischen. Es sei hier auf diese für die Erklärung der Sensibilisierungsvorgänge (Einfluss der Dielektrizitätskonstanten?) vielleicht nicht unwichtigen Befund hingewiesen.

Um einen sicheren Überblick zu bekommen, mussten eine grosse Zahl von Lösungsmitteln und von Adsorptiven geprüft werden, ferner bei den Lösungsmittelgemischen, die, wie es sich später zeigte, sehr schöne Einblicke gewährten, eine möglichst grosse Zahl von Mischungsverhältnissen. Es wäre natürlich das richtigste gewesen, für jedes Lösungsmittel, bzw. für jedes Gemisch eine Adsorptionsisotherme aufzunehmen. Angesichts des hohen Preises der organischen Lösungsmittel musste hierauf verzichtet werden. Es wurde vielmehr in jeder Versuchsreihe die prozentige Adsorption aus gleichkonzentrierten Lösungen des gelösten Stoffes für verschiedene Lösungsmittel, bzw. für verschieden zusammengesetzte Mischungen zweier Lösungsmittel untersucht. Die Lösungen waren sehr verdünnt, die Konzentrationen waren meist $^1/_{100}$ norm., bei keiner Versuchsreihe waren sie grösser als $^1/_{30}$ norm. Nur bei den Versuchen über die Adsorption von Pikrinsäure aus verschiedenen Lösungsmitteln wurden Isothermen aufgenommen.

[1]) Koll. Z. 1931.

C. Adsorption von Benzoesäure, Essigsäure, Pikrinsäure, Jod in Lösungsmitteln mit wechselndem Dipolmoment.

Die Tabellen 1 bis 3 zeigen die erhaltenen Ergebnisse; im grossen und ganzen besteht eine gewisse Parallelität zwischen zunehmender Adsorption und abnehmendem Dipolmoment des Lösungsmittels bzw. abnehmender Molekularpolarisation. Die nicht eingeklammerten Zahlen in der Rubrik „Dipolmoment" sind die aus den Daten für den Gaszustand oder nach der Methode der verdünnten Lösungen berechneten [Einzelmomente[1])]. Die eingeklammerten Zahlen sind nach der Formel von EBERT und v. HARTEL (loc. cit.) aus den Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten berechnet; sie sind den Tabellen von WO. OSTWALD entnommen. In ihnen macht sich also die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle (Assoziation) bemerkbar (sogenannte „Massenmomente"). Die Werte für die Molekularpolarisation sind ebenfalls aus den Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten berechnet; sie sind zum Teil der schon zitierten Arbeit von WO. OSTWALD, sowie den später zitierten Untersuchungen von WILLIAMS und seinen Mitarbeitern entnommen.

Tabelle 1 und 2 sind einer Arbeit von NEKRASSOW[2]) entnommen, in der die TRAUBEsche Regel in organischen Lösungsmitteln geprüft

Tabelle 1. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Ameisensäure und Essigsäure aus verschiedenen Lösungsmitteln (NEKRASSOW). 1 g Mercksche Kohle + 15 cm^3 Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Prozentige Adsorption von		Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.	Molekular-polarisation in cm^3	Asso-ziations-grad
	Ameisen-säure	Essig-säure			
Schwefelkohlenstoff . .	100	100	0	21·3	—
Tetrachlorkohlenstoff .	100	78·5	0	28·1	2
Benzol	98·7	83·6	0 (0·2)	26·3	2
Toluol	94·5	83·5	0·5 (0·4)	32·7	—
Chloroform	81·1	37·1	0·95 (1·05)	46·8	2
Methylalkohol	24·8	6·5	1·7 (1·15)	36·8	1
Äther	23·3	7·2	1·1 (1·20)	54·4	1
Äthylalkohol	20·6	7·8	1·6–1·7 (1·35)	52·1	1
Aceton	19·3	3·8	2·6 (1·28)	63·7	1
Nitrobenzol	16·0	—	3·9 (1·70)	93·9	1·9
Isobutylalkohol	8·0	6·7	1·7 (1·53)	78·8	1·2

[1]) DEBYE, Polare Molekeln. Leipzig 1929. [2]) NEKRASSOW, Z. physikal. Ch. 136, 18. 1930.

Tabelle 2. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Buttersäure aus verschiedenen Lösungsmitteln (NEKRASSOW). 1 g gereinigte Holzkohle + 15 cm³ Lösung.

Lösungsmittel	Prozentige Adsorption	Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.	Molekularpolarisation
Tetrachlorkohlenstoff . . .	93·1	0	28·1
Benzol	41·4	0 (0·2)	26·3
Toluol	38·2	0·5 (0·4)	32·7
Methylalkohol	27·0	1·7 (1·15)	36·8
Chloroform	16·4	0·95 (1·05)	46·8
Äthyläther	11·6	1·1 (1·20)	54·4
Äthylalkohol	11·6	1·7 (1·35)	52·1
Aceton	8·4	2·6 (1·28)	63·7

werden sollte; die Versuche sind aber auch unter den Gesichtspunkten interessant, die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegen. Allerdings sind die NEKRASSOWschen Versuchsreihen für Ameisensäure und Essigsäure (Tabelle 1) mit ungereinigter Merckscher Blutkohle angestellt worden und daher nur mit Vorsicht auszuwerten. Die Versuche mit Buttersäure (Tabelle 2) sind mit gereinigter Kohle vorgenommen worden. Für einige Lösungsmittel (Nitrobenzol und Isobutylalkohol) sind die Versuchsreihen von uns ergänzt worden.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse unserer Versuche über Adsorption von Benzoesäure an hochgereinigter Kohle.

Tabelle 3. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure aus verschiedenen Lösungsmitteln. 2 g Kohle + 25 cm³ Lösung.

Lösungsmittel	Prozentige Adsorption	Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.	Molekularpolarisation	Assoziationsgrad
Tetrachlorkohlenstoff . .	97·6	0	28·1	2
Benzol	90·0	0 (0·2)	26·3	2
Toluol	85·4	0·5 (0·4)	32·7	(2)
Chloroform	85·5	0·95 (1·05)	46·8	1·6
Methylenchlorid	81·0	1·59	(~ 49)	(1·1—1·5)
Äthylenbromid	80·0	1·4 (1·29)	55·5	(1·5—2)
Methylalkohol	80·0	1·7 (1·15)	36·8	1
Äthyläther	78·0	1·1 (1·2)	54·4	1
Äthylalkohol	73·0	1·7 (1·35)	52·1	1
Isobutylalkohol	60·0	1·7 (1·53)	78·8	1
Nitrobenzol	55·5	3·9 (1·90)	93·9	1·93
Aceton	48·5	2·6 (1·28)	63·7	1
Nitromethan	38·0	3·05	49·8	(1)

Weiterhin haben wir die Adsorption von Jod untersucht. Tabelle 4 und 5 zeigen die erhaltenen Resultate.

Tabelle 4. Adsorption von Jod in violetten Lösungen (0·2%). 0·1 g Kohle + 25 cm³ Lösung.

Lösungsmittel	Prozentige Adsorption	Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.	Molekularpolarisation
Tetrachlorkohlenstoff . . .	53·9	0	28·1
Chloroform	47·8	0·95 (1·05)	46·8
Methylenchlorid	43·0	1·59	(~ 49)

Tabelle 5. Adsorption von Jod in braunen Lösungen (0·2%). 0·1 g Kohle + 25 cm³ Lösung.

Lösungsmittel	Prozentige Adsorption	Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.	Molekularpolarisation
Isobutylalkohol	48·8	1·7 (1·53)	78·8
Nitrobenzol	45·0	3·9 (1·9)	93·9
Äthylalkohol	43·0	1·7 (1·35)	52·1
Chlorbenzol	42·5	1·64	78* (ber. aus $\varepsilon = 10{\cdot}95$;[1])
Methylalkohol	42·0	1·7	36·8
Methylacetat	39·6	1·67 (1·33)	38·7
Äthyläther	36·6	1·1 (1·2)	54·4
Benzol	34·6	0 (0·2)	26·3
Toluol	33·8	0 (0·4)	32·7

Bei der Adsorption von Fettsäuren und von Jod (in violett lösenden Lösungsmitteln) zeigt sich im allgemeinen eine Abnahme der prozentigen Adsorption mit steigendem Dipolmoment bzw. steigender Molekularpolarisation. Allerdings ergeben sich mehrere Abweichungen; so fällt der Wert für Methylalkohol fast immer stark heraus. Bei den Lösungsmitteln mit sehr hohem Dipolmoment (Aceton, Nitrobenzol, Nitromethan) ist zwar die Adsorbierbarkeit stets erheblich kleiner als in den anderen, aber untereinander zeigen diese drei Stoffe ebenfalls Abweichungen von der erwarteten Beziehung. Eine gewisse Erklärungsmöglichkeit für die Abweichungen ist dadurch gegeben, dass der Assoziationsgrad des Adsorbendums ebenfalls vom Dipolmoment des Lösungsmittels abhängt, indem z. B. organische Säuren in dipolstarken Lösungsmitteln einatomig, in dipol-

[1]) VELEY, Phil. Mag. (6) 11, 73. 1906.

schwachen jedoch zweiatomig gelöst sind. Bei der Assoziation kann das Eigenmoment des Adsorbendums sowohl vergrössert als auch verkleinert werden, wodurch eine neue Variable auftritt. Es ist denkbar, dass z. B. die Adsorption von Benzoesäure in Nitrobenzol, die grösser ist als diejenige in Aceton und Nitromethan, obwohl jene Stoffe ein grösseres Dipolmoment besitzen als Nitrobenzol, durch die überraschend starke Assoziation von Benzoesäure in Nitrobenzol bewirkt wird.

Immerhin ist in den Versuchsreihen der Tabellen 1 bis 4 ein Zusammenhang zwischen Polarisierbarkeit und Adsorption unverkennbar. Erheblich undeutlicher wird der Zusammenhang bei der Adsorption von Jod aus Lösungsmitteln, die Jod mit brauner Farbe auflösen. Hier ergeben die Versuche im Gegensatz zu den bisherigen eher ein Sinken der Adsorbierbarkeit mit sinkendem Dipolmoment bzw. sinkender Molekularpolarisation. Eine befriedigende Erklärung hierfür ist nicht einfach zu geben. Vielleicht ist aber die starke Solvatation der Jodmoleküle in den braunen Lösungen, die durch die Farbänderung gegenüber dem Joddampf deutlich bemerkbar wird, für dieses merkwürdige Verhalten verantwortlich zu machen. Man könnte nämlich daran denken, dass das leicht deformierbare Jodmolekül durch die darum gelagerten Lösungsmittelmoleküle deformiert wird und zwar um so stärker, je grösser die Polarität der Lösungsmittelmoleküle ist. Unter Zugrundelegung dieser Auffassung wäre es immerhin verständlich, dass Jod um so stärker adsorbiert wird, je grösser das Dipolmoment des Lösungsmittels ist.

Weiterhin sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Adsorption von Jod aus Lösungsmitteln, die es mit brauner Farbe auflösen, schwächer ist als aus solchen, die es mit violetter Farbe lösen. Dieses Verhalten ist gut zu verstehen. Besteht starke Affinität zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff (starke Solvatation), so wird die Adsorption aus einer derartigen Lösung schwächer sein als im um gekehrten Falle.

Ein vollkommenes Versagen der obigen Beziehung zeigt sich bei der Adsorption organischer Amine (Pyridin und Triäthylamin). Hier ist ein Zusammenhang zwischen Polarität und Adsorbierbarkeit nicht erkennbar. Es erübrigt sich daher hier die ausführliche Angabe des Versuchsmaterials.

---

[1]) Man muss bei den braunen Jodlösungen auch mit der Möglichkeit von Störungen rechnen, die daher rühren, dass diese Lösungen das Jod zum Teil als Kolloidteilchen enthalten (J. AMANN, Koll. Z. **6**, 235; **7**, 67. 1910. Kollch. Beih. **3**, 337. 1912).

D. Adsorptionsisothermen von Pikrinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln.

Bei der Versuchsreihe mit Pikrinsäure wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen. Im allgemeinen begnügten wir uns mit der Festlegung von vier bis fünf Punkten im hochverdünnten Gebiet ($^1/_{50}$- bis $^1/_{200}$ norm.), um die Neigung der Kurve feststellen zu können.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben und in Fig. 1 im logarithmischen Masstab aufgetragen. In den Tabellen sind die Konstanten a und $\frac{1}{n}$ für die gewöhnliche Adsorptionsisotherme

$$A = aC^{\frac{1}{n}}$$

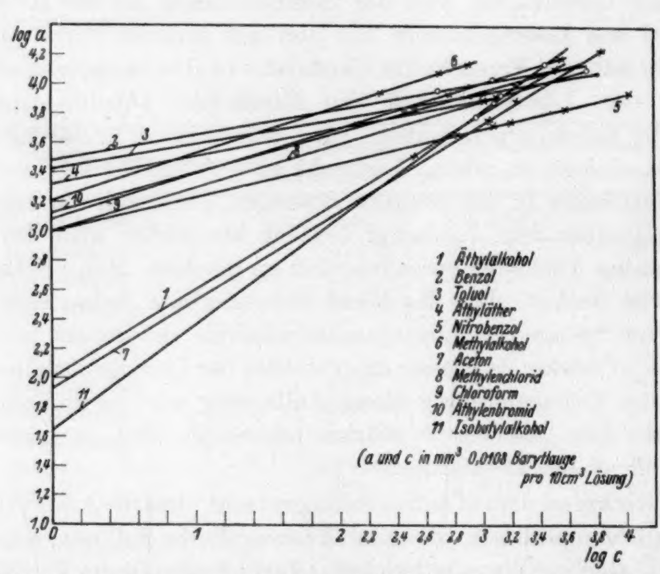


Fig. 1. Adsorptionsisothermen von Pikrinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln.

angegeben, worin A die pro Gramm Kohle adsorbierte Menge, C die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung und a, sowie $\frac{1}{n}$ Konstanten sind.

Analysiert wurden die Lösungen vor und nach der Adsorption durch Titration mit Barytlauge (Indicator: Phenolphthalein). Bei der Adsorption kamen 1 g Kohle auf 25 cm³ Lösung.

Die graphische Darstellung der Versuche zeigt, dass in dem angewendeten Konzentrationsgebiet ($^1/_{50}$- bis $^1/_{200}$ norm.) der Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge und Gleichgewichtskonzentration der Lösung durch die gewöhnliche Adsorptionsisotherme dargestellt werden kann. Bei der Betrachtung der Konstanten $\frac{1}{n}$ zeigt sich, dass für die meisten Lösungsmittel diese Konstante Werte hat, die in der üblichen Grössenordnung liegen (zwischen 0·17 und 0·37). Äthyl-

Tabelle 6.

Anfangs-konzentration (in mm³ $Ba(OH)_2$ 0·0108 norm. pro 10 cm³ Lösung)	Gleichgewichts-konzentration (in mm³ $Ba(OH)_2$ 0·0108 norm. pro 10 cm³ Lösung) (C)	Adsorbierte Menge (in mm³ $Ba(OH)_2$ pro 10 cm³ Lösung) (A)	
a) Tetrachlorkohlenstoff. Bei allen untersuchten Konzentrationen tritt 100%ige Adsorption ein.			
b) Benzol.			
18700	4900	13800	$\alpha = 6{\cdot}8 \cdot 10^3$
11830	1135	10675	$\frac{1}{n} = 0{\cdot}17$
9500	480	9020	
c) Toluol.			
18500	6280	12220	$\alpha = 6{\cdot}3 \cdot 10^3$
11830	1650	10180	$\frac{1}{n} = 0{\cdot}18$
9420	820	8600	
d) Äthyläther.			
9580	991	8589	$\alpha = 2{\cdot}1 \cdot 10^3$
7100	330	6770	$\frac{1}{n} = 0{\cdot}20$
5450	132	5318	
e) Methylalkohol.			
18300	2100	16200	
14500	800	13700	$\alpha = 1{\cdot}5 \cdot 10^3$
12400	500	11900	$\frac{1}{n} = 0{\cdot}32$
9000	200	8800	
f) Äthylenbromid.			
18900	4800	14100	
9500	1000	8500	$\alpha = 1{\cdot}4 \cdot 10^3$
6700	300	6400	$\frac{1}{n} = 0{\cdot}28$
g) Chloroform.			
18700	3500	15200	
9600	600	9000	$\alpha = 1{\cdot}2 \cdot 10^3$
6600	300	6300	$\frac{1}{n} = 0{\cdot}31$

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Anfangs-konzentration (in mm³ $Ba(OH)_2$ 0·0108 norm. pro 10 cm³ Lösung)	Gleichgewichts-konzentration (in mm³ $(Ba\,OH)_2$ 0·0108 norm. pro 10 cm³ Lösung) (C)	Adsorbierte Menge (in mm³ $Ba(OH)_2$ pro 10 cm³ Lösung) (A)	
h) Methylenchlorid.			
18100	5200	12900	$\alpha = 1{\cdot}0 \cdot 10^3$
9900	1320	8580	$\frac{1}{n} = 0{\cdot}30$
i) Nitrobenzol.			
19400	10400	9000	
10500	3800	6700	$\alpha = 1{\cdot}0 \cdot 10^3$
7200	1600	5600	$\frac{1}{n} = 0{\cdot}24$
5800	1200	4600	
k) Äthylalkohol.			
17900	3300	14600	
9800	1320	8480	$\alpha = 0{\cdot}1 \cdot 10^3$
5780	660	4620	$\frac{1}{n} = 0{\cdot}60$
3800	330	3470	
l) Aceton.			
18400	6600	11800	
9400	1700	7700	$\alpha = 0{\cdot}09 \cdot 10^3$
6800	1100	5700	$\frac{1}{n} = 0{\cdot}60$
5300	1000	4200	
m) Isobutylalkohol.			
10500	2700	13800	$\alpha = 0{\cdot}04 \cdot 10^3$
8900	1200	7700	$\frac{1}{n} = 0{\cdot}73$
7100	900	6200	

alkohol, Isobutylalkohol und Aceton fallen aber vollständig heraus; die Konstante $\frac{1}{n}$ hat hier Werte von 0·6 bis 0·7 bei α-Konstanten, die mehr als eine Zehnerpotenz unter den α-Konstanten der vorigen Gruppe liegen. Man befindet sich also bei den letztgenannten Lösungsmitteln wahrscheinlich in dem Konzentrationsgebiet, in dem $\frac{1}{n}$ dem Wert Eins zustrebt. Man ist wohl zu diesem Schluss genötigt, da es nicht wahrscheinlich ist, dass bei diesen Lösungsmitteln die $\log A - \log c$-Kurven auch bei höheren Konzentrationen eine so starke Neigung besitzen. Die Messungen

von SATA[1]) in Konzentrationen von 1 bis $^1/_{10}$ norm. ergeben für Aceton und Alkohol als Lösungsmittel und Pikrinsäure als Adsorptiv für $\frac{1}{n}$-Werte von 0·28 und 0·244, so dass es nahe liegt anzunehmen, dass wir bei unseren Versuchen in einem Konzentrationsgebiet sind, in dem die Adsorptionsisothermen für Äthylalkohol, Isobutylalkohol und Aceton als Lösungsmittel (im gewöhnlichen Netz) in eine gerade Linie überzugehen beginnen.

Es muss allerdings bemerkt werden, dass ein Vergleich der Ergebnisse von SATA mit den unseren nur bedingt zulässig ist, da SATA Mercksche Blutkohle (lufttrocken) ohne vorherige Reinigung verwandt hat, während wir mit gereinigter Buchenholzkohle arbeiten.

Es sei übrigens an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass ein eventueller Wassergehalt der Kohle bei der Adsorption keine grosse Rolle spielt[2]). Wir haben Versuche mit Methylalkohol und Benzol als Lösungsmittel vorgenommen, bei denen wir den Lösungsmitteln Zusätze von Wasser gemacht haben (bei Methylalkohol 1%, bei Benzol Sättigung, d. h. 0·06%). Es wurden praktisch dieselben Werte für die Adsorption erhalten, gleichviel ob man reine Lösungsmittel oder wasserhaltige untersuchte (Tabelle 7); erstaunlich ist dieser Befund besonders beim Benzol, da man annehmen sollte, dass die starken Wasserdipole Benzolmoleküle aus der Grenzfläche verdrängen und so die Adsorption beeinflussen, während ein analoger Vorgang beim Methylalkohol wegen des hohen Dipolmoments des Methylalkohols wohl nicht so sehr ins Gewicht fällt. Die Ergebnisse über den Einfluss eines Wasserzusatzes stehen aber in gutem Einklang mit den Befunden von HEYNE und POLANYI[3]) wonach die Benetzungsaffinität von Alkoholen an Kohle kleiner ist als diejenige von Wasser.

Tabelle 7.

Konzentration in cm³ $Ba(OH)_2$		Prozentige Adsorption	Konzentration in cm³ $Ba(OH)_2$		Prozentige Adsorption
vor der Adsorption	nach der Adsorption		vor der Adsorption	nach der Adsorption	
Benzol (trocken).			Benzol (wasserhaltig).		
17·9	3·6	**79·9**	17·7	3·5	**80·2**
8·6	0·8	**90·7**	8·6	0·78	**90·9**
Methylalkohol (trocken).			Methylalkohol (wasserhaltig).		
18·0	2·3	**87·2**	18·0	2·2	**87·7**

Eins lehren aber unsere Versuche mit Pikrinsäure mit grosser Deutlichkeit: Die Krümmung der Isothermen ist im hochverdünnten Gebiet für die einzelnen Lösungsmittel sehr verschieden, ein Überschneiden der Kurven findet ausser-

[1]) SATA, Koll. Z. **49**, 275. 1929. [2]) Anmerkung bei der Korrektur: Diese Beobachtung ist schon von FREUNDLICH (Z. physikal. Ch. **57**, 385. 1907) gemacht worden. [3]) HEYNE und POLANYI, Z. physikal. Ch. **132**, 394. 1928.

ordentlich häufig statt und die Extrapolation von Ergebnissen im mässig konzentrierten Gebiet auf das hochverdünnte Gebiet ist sehr unsicher. Demgemäss kann sich auch die Reihenfolge der Werte für die prozentige Adsorption ändern, wenn man die Konzentrationen ändert. Man ersieht daraus, dass es ratsam ist, die Werte für die prozentige Adsorption nur für chemisch nicht zu verschiedene Lösungsmittel zu vergleichen und nur solche Lösungsmittel heranzuziehen, bei denen die Adsorptionsisothermen alle ungefähr die gleiche Krümmung besitzen, wie z. B. diejenigen von Jod in der Reihe CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 (Lundelius). Die Entscheidung über die Frage, ob bei der Benzoesäure Abweichungen von der erwarteten Antibasie zwischen Adsorption und Dipolmoment bzw. Molekularpolarisation ebenfalls auf die verschieden starke Krümmung der Isothermen zurückzuführen sind, muss späteren Untersuchungen überlassen bleiben. Solange man die genaue Gestalt der Isothermen über ein grosses Konzentrationsgebiet nicht kennt, dürfte es sich empfehlen, die Adsorption nur bei chemisch ähnlichen Lösungsmitteln zu vergleichen, wie bei dem schon erwähnten Beispiel der Methanhalogenide und in der homologen Reihe der Alkohole.

Wenn die Versuche mit Benzoesäure gezeigt haben, dass im allgemeinen hohes Dipolmoment des Lösungsmittels und schwache Adsorption des gelösten Stoffes parallel gehen und umgekehrt, wobei es allerdings eine Reihe von Ausnahmen gibt, so versagt bei der Pikrinsäure diese Regelmässigkeit, wenn man eine grössere Zahl von Lösungsmitteln heranzieht. Nur in einzelnen chemisch ähnlichen Gruppen von Lösungsmitteln, wie den chlorsubstituierten Methanen und der homologen Reihe der Alkohole (siehe Abschn. E), ist sie zu erkennen. Worauf diese Tatsache, die erstaunlich ist, weil die Pikrinsäure im Gegensatz zu anderen Fettsäuren nahezu in keinem Lösungsmittel assoziiert ist, zurückzuführen ist, kann noch nicht entschieden werden. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass auch die eingangs erwähnte, in vielen Fällen bewährte Beziehung zwischen Adsorption und Löslichkeit bei der Adsorption von Pikrinsäure aus verschiedenen Lösungsmitteln versagt (Sata, loc. cit.).

E. Vergleichende Adsorptionen in der homologen Reihe der Alkohole.

In den vorangegangenen Abschnitten hat sich ergeben, dass die erwartete Antibasie zwischen Adsorbierbarkeit und Dipolmoment des Lösungsmittels bzw. dessen Molekularpolarisation in vielen Fällen nur in grossen Zügen, in manchen Fällen gar nicht realisiert werden kann, und dass auch die Assoziation des Adsorbendums für diese Abweichungen nur in wenigen Fällen verantwortlich gemacht werden kann. Es ist wahrscheinlich, dass sich hier noch spezifisch chemische Einflüsse des Lösungsmittels bemerkbar machen und sich den hier disku-

tierten physikalischen Einflüssen überlagern. Man kann daher erwarten, klarere Verhältnisse vorzufinden, wenn man nur chemisch ähnliche Stoffe vergleicht — das zeigte sich schon bei der Adsorption von Jod aus der Reihe der Methanchloride — und wir zogen daher auch noch die homologe Reihe der Alkohole heran. Die Alkohole haben alle nahezu das gleiche Dipolmoment, aber eine verschieden grosse Deformierbarkeit, was sich in dem Ansteigen der Molekularpolarisation bzw. der Molekularrefraktion mit steigender Kohlenstoffzahl bemerkbar macht. Es ist daher zu erwarten, dass die Adsorbierbarkeit der Alkoholmoleküle mit steigender Molekularpolarisation zunimmt, bzw. dass die Adsorption eines und desselben gelösten Stoffes in verschiedenen Alkoholen mit steigender Molekularpolarisation abnimmt.

Wie Tabelle 8 zeigt, ergeben die Versuche eine gute Bestätigung dieser Erwartung.

Tabelle 8. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure (1) und $^1/_{300}$ norm. Pikrinsäure (2) aus verschiedenen Alkoholen. 2 g Kohle + 25 cm³ Lösung bei 1; 1 g Kohle + 25 cm³ Lösung bei 2.

Lösungsmittel	Prozentige Adsorption		Molekular-polarisation	Molekular-refraktion
	Benzoesäure	Pikrinsäure		
Methylalkohol	82	98	36·8	8·1
Äthylalkohol	72	91	39·8	10·3
Propylalkohol	66	75	65·1	16·9
Isobutylalkohol	62	64	78·4	27·5
Isoamylalkohol	55	50	90·6	31·4
Sek. Octylalkohol	—	41	—	40·4 (ber.)

F. Adsorption aus Lösungsmittelgemischen (Allgemeines).

Am übersichtlichsten liegen die Verhältnisse bei Lösungsmittelgemischen. Während man beim Vergleich der Adsorption aus verschiedenen Lösungsmitteln immer mit sprunghaften Änderungen der Polarität und einer unter Umständen schwer zu übersehenden Änderung der chemischen Eigenschaften zu rechnen hat, ergibt die Untersuchung in Lösungsmittelgemischen variierender Zusammensetzung die Möglichkeit kontinuierlicher Veränderung der dielektrischen Eigenschaften. Man kann vier Gruppen von Lösungsmittelgemischen unterscheiden:

a) Beide Komponenten sind nichtpolar.

b) Eine Komponente ist polar, eine nichtpolar; die Polarität der polaren Komponente wird durch die Anwesenheit der nichtpolaren nicht oder nur wenig geändert.

c) Eine Komponente ist polar, eine nichtpolar; die Polarität der polaren Komponente wird durch die Anwesenheit der nichtpolaren stark verändert.

d) Beide Komponenten sind polar.

Die Einteilung der verschiedenen Lösungsmittelgemische in dieser Weise ist durch die Untersuchung des Dipolmoments mit Hilfe der DEBYEschen Methode der verdünnten Lösungen sehr erleichtert worden, wie sie von L. LANGE[1]), sowie besonders von WILLIAMS und KRCHMA[2]) und von WILLIAMS und OGG[3]) durchgeführt worden sind. Man muss bei dieser Methode die Molekularpolarisationen für die Gemische der Komponenten A und B kennen. Sind beide Komponenten nichtpolar (z. B. Tetrachlorkohlenstoff—Benzol), so ist die Kurve der Molekularpolarisation für die Gemische zumeist eine gerade Verbindungslinie zwischen den Werten für die reinen Komponenten. Ist eine Komponente polar, so kann die Kurve für die Molekularpolarisation ebenfalls eine gerade Verbindungslinie sein, nämlich dann, wenn die Eigenpolarisation der polaren Komponente (im folgenden stets mit P_2 bezeichnet) durch die Anwesenheit der nichtpolaren nicht verändert wird. Dieser Fall ist streng im System Tetrachlorkohlenstoff—Toluol und angenähert in den Systemen Benzol—Chloroform, Benzol—Toluol und Benzol—Chlorbenzol realisiert. Bei einer ganzen Reihe von Systemen hat es sich aber gezeigt, dass die Kurve der Molekularpolarisation für die Gemische keine gerade, sondern eine mehr oder weniger gekrümmte Linie ist. Dies kann nun daher rühren, dass die Eigenpolarisation der polaren Komponente durch die nichtpolare entsprechend deren Konzentration verändert wird, sei es nun, dass es sich hierbei einfach um eine Verzerrung der Moleküle handelt, sei es, dass je nach der Zusammensetzung des Gemisches eine mehr oder weniger starke Änderung im Assoziationsgrad der Dipolmoleküle auftritt. Eine derartige Assoziation kann sowohl zu einer Verstärkung der Eigenpolarisation P_2 durch Dipolaneinanderlagerung (z. B. im System Benzol—Alkohol) als auch zu einer Ab-

---

[1]) L. LANGE, Z. Physik 33, 169. 1925. [2]) WILLIAMS und KRCHMA, J. Am. chem. Soc. 49, 1678. 1927. KRCHMA und WILLIAMS, J. Am. chem. Soc. 49, 2412. 1927. [3]) WILLIAMS und OGG, J. Am. chem. Soc. 50, 98. 1928.

schwächung der Eigenpolarisation P_2 durch Quadrupolbildung führen (z. B. im System Benzol—Nitrobenzol). Wie gross die Änderung von P_2 ist, d. h. welchen Wert es im Gemisch hat, lässt sich in einfacher Weise mit Hilfe der Mischungsregel berechnen. Man erhält auf diese Weise eine Kurve, die den jeweiligen Wert von P_2 in dem betreffenden Mischungsverhältnis angibt. In den Systemen Benzol—Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff—Aceton ändert sich P_2 in recht komplizierter Weise mit der Zusammensetzung. Die Kurven zeigen Maxima und zum Teil auch Minima.

Zur Prüfung, ob Zusammenhänge zwischen der Adsorption und dem dielektrischen Aufbau des Lösungsmittels vorhanden sind, ist es wichtig zu untersuchen, ob Beziehungen zwischen den Kurven der Molekularpolarisation der Gemische (P_{12} und P_2) und den Adsorptionskurven bestehen. Es sei hier vorweggenommen, dass die Untersuchungen derartige Zusammenhänge ergeben haben.

Es liegt eine Reihe von Untersuchungen der Adsorption in Lösungsmittelgemischen zur Prüfung des Zusammenhangs zwischen Adsorption und Löslichkeit von Angelescu und Commanescu, W. Herz und L. Lorenz, sowie von Sata vor. Aber es sind noch nicht sehr zahlreiche Gemische untersucht worden. Dazu kommt, dass als Adsorbens stets ungereinigte Kohle diente.

Um die oben skizzierten Gedankengänge zu prüfen, war es notwendig, möglichst zahlreiche Gemische zu untersuchen, und zwar so, dass möglichst für jede im vorangegangenen aufgeführte Gruppe mehrere Beispiele vorlagen[1]). Die Mischungsverhältnisse wurden im allgemeinen von 10 zu 10% verändert. Es wurde auch hier Wert darauf gelegt, mit einer weitgehend gereinigten Kohle (Reinigungsverfahren siehe Abschn. B) zu arbeiten. Aus Gründen der Materialersparnis verzichteten wir auch hier darauf, ganze Adsorptionsisothermen aufzunehmen. Wir untersuchten vielmehr die prozentige Adsorption aus sehr verdünnten Lösungen gleichen Gehalts an Adsorbendum aus den verschiedenen Lösungsmittelgemischen und selbstverständlich auch aus den reinen Lösungsmitteln. Die Methodik war

---

[1]) Es liess sich hierbei nicht vermeiden, einige Flüssigkeitspaare und Adsorptive zu untersuchen, die schon von Angelescu und Commanescu, sowie von Sata herangezogen waren; dies war notwendig, weil wir, wie schon erwähnt, eine andere Kohle verwandt haben.

die gleiche, wie in Abschn. B beschrieben. Es wurden fast stets 2 g Kohle auf 25 cm³ Lösung verwendet[1]). Als Adsorbenda dienten Benzoesäure, Pikrinsäure, Essigsäure, Jod, Triäthylamin und Pyridin.

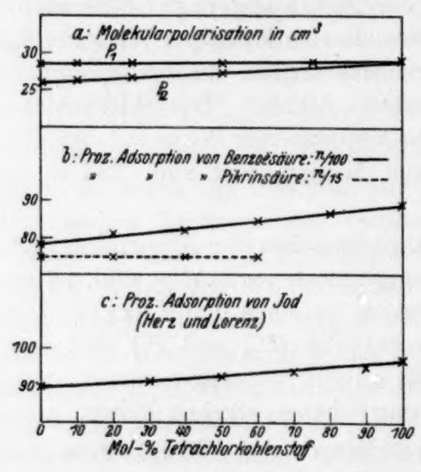


Fig. 2. Tetrachlorkohlenstoff—Benzol.

G. Untersuchung der Adsorption in Lösungsmittelgemischen.

I. Beide Komponenten sind nichtpolar.

Als Beispiel diente das Gemisch Tetrachlorkohlenstoff-Benzol. Tabelle 9 zeigt die Adsorptionswerte von Benzoesäure und Pikrinsäure und Fig. 2 die daraus gezeichneten Adsorptionskurven, d. h. die Kurven der prozentigen Adsorption des Adsorbendums in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches; ausserdem ist noch die von Herz und Lorenz[2]) aufgenommene Kurve der Adsorption von Jod eingezeichnet. Darüber stehen die Kurven der Molekularpolarisation.

Tabelle 9. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure und $^1/_{15}$ norm. Pikrinsäure im System Tetrachlorkohlenstoff–Benzol.

Molproz. CCl_4	Benzoesäure: cm³ $NaOH$ vor der Adsorption	Benzoesäure: cm³ $NaOH$ nach der Adsorption	Benzoesäure: Proz. Ads.	Pikrinsäure: cm³ $Ba(OH)_2$ vor der Adsorption	Pikrinsäure: cm³ $Ba(OH)_2$ nach der Adsorption	Pikrinsäure: Proz. Ads.
0	1·56	0·32	**79·4**	19·9	4·8	**76**
8·6	1·55	0·31	**80·0**	20·0	4·3	**78**
17·1	1·54	0·29	**81·2**	19·7	4·5	**77**
26·7	1·61	0·28	**82·6**	19·6	5·2	**74**
36·1	1·59	0·26	**83·5**	19·9	5·0	**75**
45·5	1·57	0·23	**85·0**	19·7	4·2	**79**?
55·9	1·56	0·23	**85·0**	19·6	5·2	**74**
66·4	1·54	0·22	**85·7**	Die CCl_4-reicheren Gemische konnten nicht untersucht werden, da die Löslichkeit zu gering war.		
77·2	1·52	0·20	**86·7**			
90·1	1·43	0·17	**88·1**			
100	1·59	0·13	**88·8**			

[1]) Wenn eine andere Kohlemenge verwendet wurde, wird das bei der betreffenden Versuchsserie ausdrücklich vermerkt. [2]) W. Herz und L. Lorenz, Koll. Z. 47, 331. 1929.

Fig. 2 zeigt geradlinige Adsorptionskurven; im Falle der Pikrinsäure ist dazu noch die Adsorption nahezu unabhängig von der Zusammensetzung des Gemisches. Die darüber gezeichnete Kurve für die Molekularpolarisation ist ebenfalls vollkommen geradlinig.

II. Eine Komponente ist polar, eine nichtpolar; die Eigenpolarisation der polaren Komponente wird durch die nichtpolare nicht oder nur wenig beeinflusst.

Das beste Beispiel für diesen Fall ist das Gemisch Tetrachlorkohlenstoff–Toluol; hier ist die Kurve der Molekularpolarisation der Gemische eine streng gerade Linie und dementsprechend ist P_2 (d. h. die Eigenpolarisation des Toluols) durch die ganze Reihe von Mischungen hindurch konstant (33·66 cm³). Aber auch die Gemische

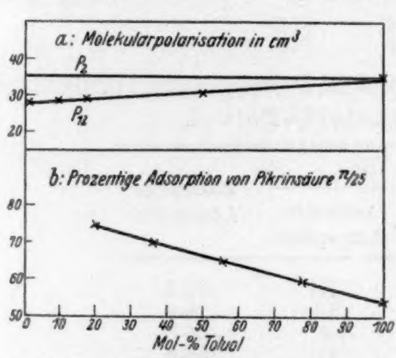


Fig. 3. Tetrachlorkohlenstoff–Toluol.

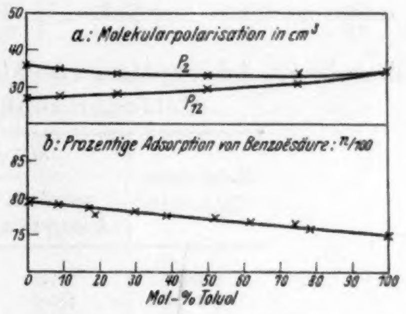


Fig. 4. Benzol–Toluol.

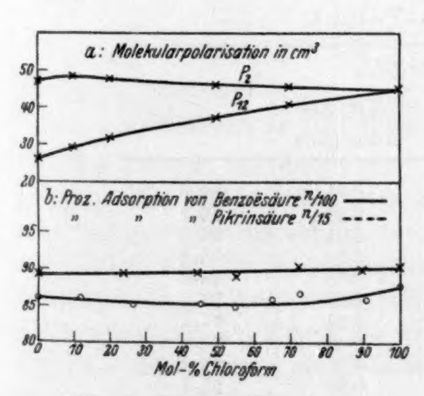


Fig. 5. Benzol–Chloroform.

Fig. 6. Benzol–Chlorbenzol.

Benzol—Toluol und Benzol—Chloroform zeigen nahezu gerade Linien für die Molekularpolarisation der Gemische, und demgemäss eine nur geringe Veränderlichkeit für P_2 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische (von 33·66 bis 36·25 cm³, bzw. von 45·0 bis 47·5 cm³). Etwas grösser ist die Veränderlichkeit im System Benzol—Chlorbenzol; hier steigt P_2 von 62 bis 82 cm³, aber in einer monotonen Kurve ohne Maximum oder Minimum.

Die Adsorptionsversuche zeigen, dass in allen genannten Systemen die Adsorptionskurven nahezu gerade Linien sind; leicht gekrümmt ist die Adsorptionskurve von Pikrinsäure im System Benzol—Chloroform, sowie die Adsorptionskurve im System Benzol—Chlorbenzol, was ja auch im Einklang mit der Form der P_2-Kurve steht. Tabelle 10 bis 13 sowie Fig. 3 bis 6 (S. 241) zeigen die experimentellen Ergebnisse.

Tabelle 10. Adsorption von $^1/_{25}$ norm. Pikrinsäure im System Tetrachlorkohlenstoff—Toluol.

Molprozent $C_6H_5 . CH_3$	cm³ $Ba(OH)_2$ vor der Adsorption	cm³ $Ba(OH)_2$ nach der Adsorption	Prozentige Adsorption
20·5	28·6	7·0	**75·5**
36	28·6	8·7	**70·0**
56·5	29·5	10·0	**66·0**
77·5	30·1	12·0	**60·0**
100	29·9	13·6	**54·5**

Tabelle 11. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure im System Benzol—Toluol.

Molprozent $C_6H_5 . CH_3$	cm³ $Ba(OH)_2$ vor der Adsorption	cm³ $Ba(OH)_2$ nach der Adsorption	Prozentige Adsorption
0	1·51	0·31	**80·0**
7·2	1·56	0·32	**79·7**
15·2	1·60	0·34	**78·8**
17·3	1·60	0·35	**78·2**
31·5	1·61	0·35	**78·3**
38·6	1·64	0·37	**77·5**
51·0	1·51	0·34	**77·5**
61·5	1·61	0·38	**76·4**
74	1·59	0·39	**76·2**
77·5	1·61	0·39	**75·7**
100	1·66	0·41	**75·4**

Tabelle 12. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure und $^1/_{25}$ norm. Pikrinsäure im System Benzol—Chloroform.

Molproz. $CHCl_3$	Benzoesäure			Pikrinsäure		
	cm³ $NaOH$		Proz. Ads.	cm³ $Ba(OH)_2$		Proz. Ads.
	vor der Adsorption	nach der Adsorption		vor der Adsorption	nach der Adsorption	
0	1·66	0·18	**89·8**	11·6	1·6	**86**
11·9				11·4	1·6	**86**
23·4	1·60	0·19	**88·8**			
26·5				11·7	1·8	**85**
44·7	1·57	0·17	**89·2**	12·0	1·8	**85**
55·0	1·66	0·20	**88·0**	11·8	1·8	**85**
64·6				11·7	1·6	**86**
71·9	1·58	0·15	**90·5**	11·7	1·5	**87**
81·6				11·4	1·3	**89**?
90·5	1·61	0·16	**90·0**	11·9	1·66	**86**
100	1·73	0·15	**91·3**	11·9	1·4	**88**

Tabelle 13. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure im System Benzol—Chlorbenzol.

Molproz. C_6H_5Cl	cm³ $NaOH$		Prozentige Adsorption
	vor der Adsorption	nach der Adsorption	
0	1·36	0·09	**93·4**
7·8	1·51	0·15	**90·0**
15·9	1·53	0·18	**88·2**
24·7	1·59	0·20	**83·5**
33·8	1·60	0·22	**86·2**
43·2	1·60	0·25	**84·0**
53·3	1·55	0·27	**82·6**
64·4	1·36	0·27	**80·0**
75·0	1·49	0·34	**77·3**
87·0	1·48	0·33	**77·6**
100	1·46	0·38	**74·0**

III. Eine Komponente ist polar, eine nichtpolar; die Eigenpolarisation der polaren Komponente (P_2) wird durch die nichtpolare stark beeinflusst.

Ein Beispiel für diesen Fall ist das System Benzol—Nitrobenzol. Hier ändert sich P_2 von 95 cm³ (für reines Nitrobenzol) auf etwa 340 cm³ (für die verdünnte Lösung von Nitrobenzol in Benzol, extrapoliert auf die Konzentration Null). Dieser Gang von P_2 ist kontinuierlich; P_2 sinkt stetig mit zunehmender Konzentration. Die Krümmung der P_{12}-Kurve ist konvex, die der P_2-Kurve konkav. Debye nimmt hierfür als Ursache an, dass mit steigender Konzentration eine Assoziation von Nitrobenzolmolekülen stattfindet, und

zwar findet die Aneinanderlagerung so statt, dass das Dipolmoment verkleinert wird (Quadrupolbildung). Es ist bemerkenswert, dass auch in diesem Falle die Adsorptionskurve von Pikrinsäure eine nur wenig gekrümmte Linie darstellt (konkav); die Adsorptionskurve für Benzoesäure dagegen ist stark konkav gekrümmt (Tabelle 14 und Fig. 7), hat aber ebenso wie die P_2-Kurve weder Maximum noch Minimum.

Tabelle 14. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure und $^1/_{25}$ norm. Pikrinsäure im System Benzol—Nitrobenzol.

Molproz. $C_6H_5NO_2$	Benzoesäure[1]			Molproz. $C_6H_5NO_2$	Pikrinsäure		
	cm³ $(BaOH)_2$ vor der Ads.	cm³ $(BaOH)_2$ nach der Ads.	Proz. Ads.		cm³ $Ba(OH)_2$ vor der Ads.	cm³ $Ba(OH)_2$ nach der Ads.	Proz. Ads.
0	1·49	0·21	**85·9**	**0**	3·3	0·26	**92**
14·2	1·48	0·33	**77·8**	**17·9**	3·2	0·4	**87·5**
27·4	1·50	0·43	**71·4**	**36·8**	3·1	0·4	**87**
40·6	1·52	0·53	**65·2**	**56·8**	3·1	0·5	**84**
54·8	1·52	0·56	**63·2**	**77·8**	3·3	0·6	**82**
84·5	1·64	0·67	**59·0**	**100**	3·45	0·7	**80**
100	1·54	0·61	**60·5**				

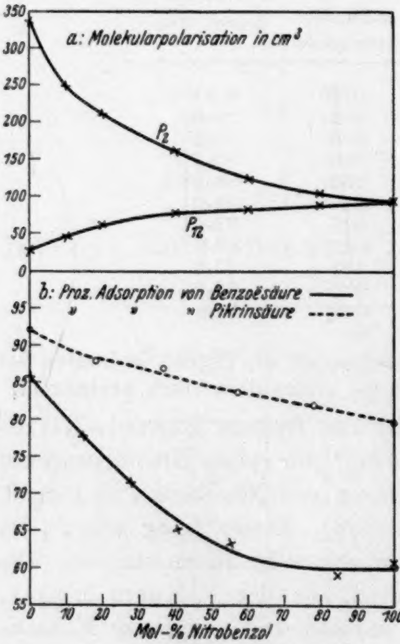


Fig. 7. Benzol—Nitrobenzol.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in den Systemen Benzol—Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff—Aceton. Auch hier ist P_2 stark von der Zusammensetzung des Gemisches abhängig, aber der Wert von P_2 ändert sich nicht monoton, sondern die Kurven zeigen Maxima, teilweise auch Maxima und Minima; die P_{12}-Kurve hat ebenfalls selbstverständlich eine von der geraden Linie stark abweichende Gestalt. Im System Benzol—Alkohol hat P_2 den Wert von 52 cm³ für reinen Alkohol,

[1]) In dieser Versuchsreihe wurde $1^1/_2$ g Kohle auf 25 cm³ Lösung verwendet.

die Kurve steigt mit zunehmender Verdünnung des Alkohols mit Benzol auf 96 cm³ (bei einer Konzentration von etwa 35 Molprozenten Alkohol), um dann wieder zu sinken und erreicht für die verdünnte Lösung von Alkohol in Benzol (extrapoliert auf die Konzentration Null) den Wert 72 cm³. DEBYE deutet dieses Verhalten so, dass er für mittlere Konzentrationen eine maximale Assoziation von Alkoholmolekülen annimmt; in diesem Falle findet aber die Assoziation so statt, dass die Dipole sich verstärken, daher das Maximum in der P_2-Kurve. In den Systemen Tetrachlorkohlenstoff — Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff — Aceton tritt neben dem Maximum noch

Fig. 8. Benzol—Alkohol.

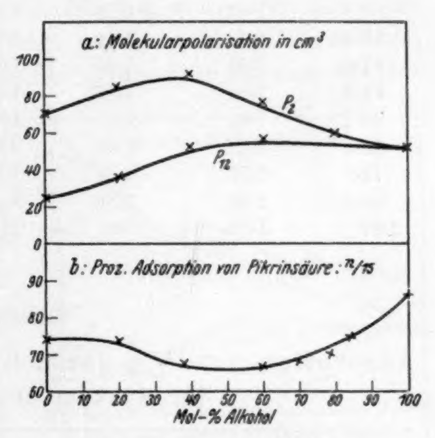


Fig. 9. Benzol—Alkohol.

ein Minimum in der P_2-Kurve auf; die P_{12}-Kurve ist in diesen Systemen ebenfalls eine gekrümmte Linie (im wesentlichen konvex, aber mit einem schwachen Wendepunkt).

Die Adsorptionskurven zeigen in allen diesen Systemen einen recht verwickelten Verlauf; sie weisen alle mehr oder weniger starke Minima auf (im grossen und ganzen konkave Krümmung), neben denen in manchen Fällen noch schwache Maxima entwickelt sind. Im System Benzol—Alkohol, das besonders eingehend untersucht wurde, ergeben Essigsäure, Benzoesäure und Pikrinsäure ein sehr deutliches Minimum, Triäthylamin ebenfalls ein Minimum,

Pyridin zwei Minima, zwischen denen ein sehr flaches Maximum liegt; Jod dagegen zeigt eine ziemlich stetige Adsorptionskurve. Die Versuche sind in den Tabellen 15 bis 17 und Fig. 8 und 9 (S. 245) wiedergegeben.

Tabelle 15.

Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure und $^1/_{15}$ norm. Pikrinsäure im System Benzol—Alkohol.

Molproz. Alkohol	Benzoesäure			Pikrinsäure		
	cm³ *NaOH*		Proz. Ads.	cm³ *NaOH*		Proz. Ads.
	vor der Adsorption	nach der Adsorption		vor der Adsorption	nach der Adsorption	
0	1·48	0·23	**84·5**	17·4	4·6	**74**
20·4	1·49	1·24	**19·0**	19·4	5·2	**73**
37·6	1·52	1·34	**12·0**	19·6	6·1	**69**
49·6	1·51	1·34	**11·0**	17·3	5·6	**68**
60·7	1·62	1·45	**10·5**	19·5	6·6	**66**
69·9	1·59	1·31	**17·5**	19·5	6·2	**68**
77·7	1·54	1·36	**11·5**	19·7	5·9	**70**
84·4	1·56	1·34	**14·0**	19·9	4·0	**75**
100	1·59	0·45	**71·0**	16·8	2·4	**86**

Tabelle 16.

Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Essigsäure und 0·2%igem Jod im System Benzol—Alkohol.

Molproz. Alkohol	Essigsäure			Jod		
	cm³ *NaOH*		Proz. Ads.	cm³ $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$		Proz. Ads.
	vor der Adsorption	nach der Adsorption		vor der Adsorption	nach der Adsorption	
0	0·90	0·11	**87·7**	16·8	2·2	**86·8**
20·4	1·01	0·85	**16·0**	16·95	2·7	**84**
37·6	1·01	0·87	**15·0**	16·5	2·85	**83·5**
49·6	1·01	0·83	**17·0**	16·7	3·2	**81·0**
60·7	1·17	1·00	**13·5**	16·6	3·74	**78·0**
69·9	1·30	1·24	**5?**	16·8	3·74	**78·0**
77·7	1·15	0·99	**16·6**	17·0	3·7	**78·2**
84·4	1·02	0·87	**16·1**	15·1	3·2	**78·8**
100	1·25	1·01	**19**	17·4	3·85	**78**

Tabelle 17. Adsorption von $^1/_{30}$ norm. Pyridin und $^1/_{100}$ norm. Triäthylamin im System Benzol—Alkohol.

Molproz. Alkohol	Pyridin: cm³ *HCl* vor der Adsorption	Pyridin: cm³ *HCl* nach der Adsorption	Pyridin: Proz. Ads.	Triäthylamin: cm³ *HCl* vor der Adsorption	Triäthylamin: cm³ *HCl* nach der Adsorption	Triäthylamin: Proz. Ads.
0	3·13	2·69	**14**	0·86	0·62	**26**
20·4	2·95	2·87	**3**	0·84	0·75	**11**
37·6	2·93	2·86	**2·5**	0·85	0·82	**4**
49·6	2·98	2·86	**4·5**	0·72	0·66	**8·5**
60·7	3·09	2·87	**7**	0·83	0·78	**6**
69·9	2·96	2·72	**8**	0·89	0·84	**6·5**
77·7	3·65	2·90	**5**	0·87	0·80	**8**
84·4	3·12	2·91	**7**	0·84	0·75	**10·5**
100	2·97	1·85	**38**	1·05	0·76	**27·5**

Im System Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol, welches ein Maximum und ein Minimum in der P_2-Kurve zeigt, weist sowohl die Adsorptionskurve der Benzoesäure als auch die der Pikrinsäure ein ausgeprägtes Minimum auf (Tab. 18 und Fig. 10). Im System Tetrachlorkohlenstoff—Aceton, welches in der P_2-Kurve schwach ausgeprägte Maxima und Minima hat, zeigt Pikrinsäure ein deutliches, Benzoesäure ein sehr

Fig. 10. Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol.

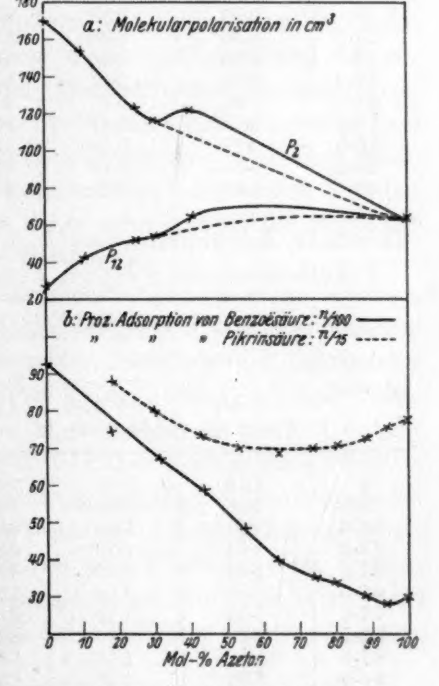


Fig. 11. Tetrachlorkohlenstoff—Aceton.

schwach ausgeprägtes Minimum, aber ebenso wie in den eben genannten Systemen konkave Krümmung (Tabelle 19 und Fig. 11). In den einzelnen Systemen liegen die Minima für die verschiedenen Adsorbenda nicht bei der gleichen Zusammensetzung der Lösungsmittelgemische. Auch besteht in den verschiedenen Systemen zwischen der Lage des Maximums der P_2-Kurve und derjenigen des Minimums der Adsorptionskurve kein Zusammenhang. Es tritt aber fast immer dann, wenn die P_2-Kurve ein Maximum hat, in der Adsorptionskurve ein Minimum auf, bzw. eine allgemein konvexe Form der P_2-Kurve bedingt eine konkave Form der Adsorptionskurve.

Tabelle 18. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure und $^1/_{15}$ norm. Pikrinsäure im System Tetrachlorkohlenstoff–Alkohol.

Molproz. Alkohol	Benzoesäure			Pikrinsäure		
	cm³ $NaOH$		Proz. Ads.	cm³ $Ba(OH)_2$		Proz. Ads.
	vor der Adsorption	nach der Adsorption		vor der Adsorption	nach der Adsorption	
0	0·96	0·15	**85·0**	Löslichkeit zu klein!		
23·5	0·98	0·35	**64·0**			
40·7	1·02	0·43	**58·0**	11·6	1·3	**89**
54·0	0·94	0·42	**55·0**	12·0	2·0	**84**
64·3	1·02	0·45	**54·4**	11·7	2·0	**83**
73·3	0·92	0·41	**55·5**	11·9	2·1	**82**
80·5	0·97	0·39	**59·6**	11·6	4·3	**63**
91·5	1·15	0·44	**62·0**	11·6	3·5	**70**
100	1·02	0·33	**68·0**	11·2	1·8	**91**

Tabelle 19. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure und $^1/_{15}$ norm. Pikrinsäure im System Tetrachlorkohlenstoff–Aceton.

Molproz. Aceton	Benzoesäure			Pikrinsäure		
	cm³ $NaOH$		Proz. Ads.	cm³ $Ba(OH)_2$		Proz. Ads.
	vor der Adsorption	nach der Adsorption		vor der Adsorption	nach der Adsorption	
0	1·49	0·10	**93·3**			
16·5	1·65	0·42	**75·0**	12·7	1·5	**88**
30·6	1·63	0·52	**69·0**	12·5	2·5	**80**
43·0	1·68	0·70	**58·5**	12·7	3·3	**74**
54·0	1·54	0·80	**48·0**	12·8	3·8	**70**
64·0	1·68	1·02	**39·0**	12·4	3·8	**69**
73·5	1·73	1·12	**35·0**	13·0	3·9	**70**
80·5	1·75	1·16	**33·5**	12·7	3·8	**70**
87·5	1·69	1·18	**30·0**	13·3	3·4	**73**
94·0	1·68	1·21	**28·0**	12·5	3·0	**76**
100	1·55	1·09	**30·0**	12·6	2·9	**77**

IV. Beide Komponenten sind polar.

Schliesslich haben wir noch einige Adsorptionskurven in Systemen mit zwei polaren Lösungsmitteln aufgenommen (Alkohol—Wasser, Alkohol—Aceton, Alkohol—Chloroform, Aceton—Chloroform). Bestimmte Aussagen über die Form der hier zu erwartenden Adsorptionskurven lassen sich nicht machen. Bei den bisher untersuchten Systemen, in denen nur eine Komponente polar war, war die Gestalt der Adsorptionskurve vorwiegend durch die Gestalt der P_2-Kurve, also durch die polare Komponente bestimmt worden (mit Ausnahme des Gemisches Benzol—Nitrobenzol). Im vorliegenden Falle (beide Komponenten polar) werden wahrscheinlich beide Molekülarten die Adsorption beeinflussen. Es liegt daher nahe, hier einen Zusammenhang der Adsorptionskurve mit der P_{12}-Kurve zu erwarten; es ist aber auch denkbar, dass der Einfluss einer der beiden Komponenten stärker hervortritt, wodurch der Zusammenhang mit der P_{12}-Kurve natürlich verwischt würde.

Das experimentelle Material über die Molekularpolarisationen dieser Gemische ist noch nicht sehr umfangreich. Sakurada (loc. cit.) hat in seiner interessanten Untersuchung zur Berechnung der Molekularpolarisationen in den Systemen Wasser—Alkohol und Chloroform—Alkohol die Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Philips[1]) herangezogen; sie ergeben für Wasser—Alkohol eine nahezu geradlinige P_{12}-Kurve, für Chloroform—Alkohol eine solche mit Maximum. Die Kurven für die Einzelpolarisationen der beiden Komponenten sind nicht bekannt. Es ist daher schwer, über die Form der Adsorptionskurven etwas Sicheres auszusagen.

Man wird aber mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen können, dass in Gemischen zweier polarer Stoffe die gegenseitige Beeinflussung der Dipole, die in den bisher untersuchten Systemen (ein nichtpolarer und ein polarer Stoff) nur in einigen Fällen auftrat, häufiger stattfinden wird, und man wird daher in derartigen Gemischen im allgemeinen komplizierte Adsorptionskurven erwarten dürfen.

Die Versuche haben diese Vermutung bestätigt. Die Adsorptionskurve von Pikrinsäure im System Wasser—Alkohol hat ein Minimum (Fig. 12). Die Adsorptionskurve von Pikrinsäure im System Alkohol—Aceton zeigt zwei Maxima und ein Minimum (aber nicht sehr stark ausgeprägt), daneben noch ein sehr flaches zweites; diejenige

---

[1]) J. C. Philips, Z. physikal. Ch. 24, 18. 1897.

von Benzoesäure ein starkes Minimum (Fig. 13). Ferner zeigt die Adsorptionskurve von Benzoesäure im System Chloroform—Alkohol ein starkes Minimum (Fig. 14). Diejenige von Benzoesäure im System Aceton—Chloroform ebenfalls ein Minimum (Fig. 15).

Die Versuche sind in Tabelle 20 bis 23 wiedergegeben.

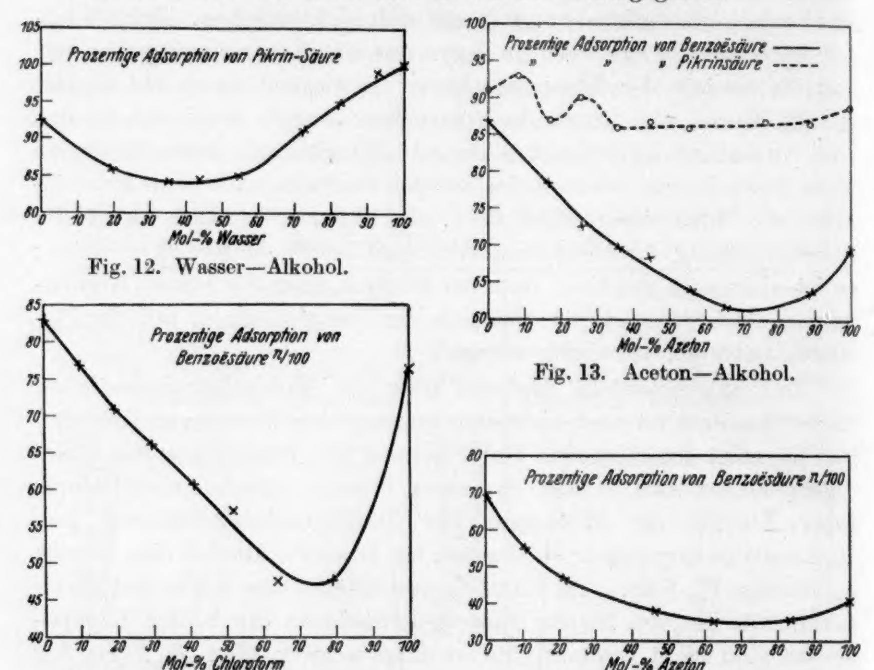


Fig. 12. Wasser—Alkohol.

Fig. 13. Aceton—Alkohol.

Fig. 14. Chloroform—Alkohol.

Fig. 15. Aceton—Chloroform.

Tabelle 20. Adsorption von $^1/_{35}$ norm. Pikrinsäure im System Wasser—Alkohol.

Molprozent Wasser	cm³ $Ba(OH)_2$ vor der Adsorption	cm³ $Ba(OH)_2$ nach der Adsorption	Prozentige Adsorption
0	15·4	1·2	**92·2**
20	15·2	2·2	**85·5**
34·6	15·3	2·5	**84·0**
43·5	15·5	2·4	**84·5**
54·0	15·7	2·5	**84·0**
72·5	15·9	1·4	**91·2**
82·0	15·4	0·8	**95·0**
93·0	15·5	0·2	**98·5**
100	15·3	0·0	**100**

Tabelle 21. Adsorption von $^1/_{35}$ norm. Pikrinsäure und $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure im System Aceton—Alkohol.

Molproz. Aceton	Pikrinsäure			Benzoesäure		
	cm³ $Ba(OH)_2$		Proz. Ads.	cm³ $NaOH$		Proz. Ads.
	vor der Adsorption	nach der Adsorption		vor der Adsorption	nach der Adsorption	
0	9·1	0·8	**91**	0·84	0·105	**87·5**
8·2	9·0	0·6	**93·3**			
16·8	9·2	1·2	**87**	0·93	0·20	**78·5**
25·5	9·1	0·9	**90**	0·95	0·26	**72·7**
35·2	9·1	1·3	**86**	0·95	0·29	**69·5**
44·6	9·1	1·2	**87**	0·95	0·30	**68·5**
55·5	8·9	1·2	**86**	0·95	0·34	**64·0**
76·4	9·2	1·2	**87**	0·96	0·37	**61·8**
88·0	8·9	1·2	**86·5**	0·96	0·35	**63·6**
100	9·1	1·1	**88**	0·98	0·30	**69·6**

Tabelle 22. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure im System Chloroform—Alkohol.

Molprozent $CHCl_3$	cm³ $NaOH$		Prozentige Adsorption
	vor der Adsorption	nach der Adsorption	
0	1·53	0·27	**82·6**
9·5	1·56	0·36	**77·0**
19·0	1·57	0·46	**70·8**
29·2	1·58	0·53	**66·2**
40·4	1·57	0·62	**60·5**
51·3	1·58	0·68	**57·0**
63·6	1·55	0·86	**44·8**
79·3	1·56	0·82	**47·5**
100	1·54	0·36	**76·6**

Tabelle 23. Adsorption von $^1/_{100}$ norm. Benzoesäure im System Aceton—Chloroform.

Molprozent Aceton	cm³ $NaOH$		Prozentige Adsorption
	vor der Adsorption	nach der Adsorption	
0	1·50	0·45	**70·0**
10·9	1·51	0·68	**54·9**
21·5	1·53	0·81	**47·0**
46·5	1·58	0·98	**38·0**
62·3	1·53	0·98	**35·8**
83·5	1·55	1·00	**35·4**
100	1·48	0·88	**40·5**

Zum Schluss möchten wir darauf aufmerksam machen, dass unsere Adsorptionskurve von Pikrinsäure im System Wasser—Alkohol wenigstens in ihrem allgemeinen Verlauf gut mit den Messungen von SATA im gleichen System übereinstimmt; ihr Verlauf schliesst sich auch gut an die von SATA zuerst herangezogene Löslichkeitskurve von Pikrinsäure in diesem System an [H. HIGHFIELD[1])]. Die Adsorptionskurve zeigt ein Minimum, die Löslichkeitskurve ein Maximum. Rechnet man in der Kurve von HIGHFIELD die Volumprozente in Molprozente um, so ergibt sich, dass das Maximum der Löslichkeitskurve bei der gleichen Zusammensetzung liegt, wie das Minimum unserer Adsorptionskurve, nämlich bei etwa 40 Molproz. Wasser. Im System Benzol—Alkohol, welches ein Minimum in der Adsorptionskurve hat, zeigt Pikrinsäure ebenfalls ein Maximum in der Löslichkeitskurve [ANGELSCU und DUMITRESCU[2])]. In den meisten anderen von uns untersuchten Systemen besteht jedoch kein analoger Zusammenhang zwischen den Adsorptionskurven und den Löslichkeitskurven.

Wir möchten an dieser Stelle darauf hinweisen, dass es das Ziel dieser Arbeit ist, den Zusammenhängen zwischen der Adsorption und den dielektrischen Eigenschaften der Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische als Ausdruck für VAN DER WAALSsche Kräfte nachzugehen, ohne dass hierdurch der Wert anderer bewährter Beziehungen, insbesondere derjenigen zwischen Adsorption und Löslichkeit (LUNDELIUS, FREUNDLICH, SATA) herabgesetzt werden soll. Tatsächlich sind beide Beziehungen angesichts der Zusammenhänge zwischen Löslichkeit und dielektrischer Natur des Lösungsmittels nicht unabhängig voneinander [K. FAJANS[3])].

Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass gewisse Zusammenhänge zwischen den Adsorptionskurven und den Dampfdruckkurven der Lösungsmittelgemische bestehen, indem konkave Adsorptionskurven (eventuell mit Minimum) meist in solchen Systemen auftreten, die konvexe Dampfdruckkurven (eventuell mit Maximum) haben, wenigstens in Systemen, die nur eine polare Komponente enthalten, wie z. B. Benzol—Nitrobenzol, Benzol—Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff—Aceton. Dieser Zusammenhang überrascht nicht, da ERRERA[4]) für derartige Systeme gezeigt hat, dass die allgemeine Gestalt der Dampfdruckkurven und der P_{12}-Kurven ähnlich ist (vgl. auch die von SAKURADA gefundenen

[1]) H. HIGHFIELD, Trans. Farad. Soc. **22**, 58. 1926. [2]) ANGELESCU und DUMITRESCU, Z. physikal. Ch. **132**, 217. 1928. [3]) K. FAJANS, Naturw. **37**, 2, 1921. [4]) ERRERA, Z. physikal. Ch. **138**, 332. 1928.

Zusammenhänge zwischen der Quellung in binären Gemischen und deren Dampfdruckkurve). In Systemen mit zwei polaren Komponenten, in denen der Zusammenhang zwischen P_{12}-Kurve und Dampfdruckkurve nicht so einfach ist und in denen sich auch keine einfachen Beziehungen zwischen Adsorptionskurven und P_{12}-Kurven — soweit diese gemessen sind — haben finden lassen, ist auch kein einfacher Zusammenhang zwischen Adsorptionskurve und Dampfdruckkurve festzustellen. Die Dampfdruckkurven der Systeme Wasser—Äthylalkohol, Chloroform—Äthylalkohol, Aceton—Äthylalkohol haben Dampfdruckkurven mit Maximum und Adsorptionskurven mit Minimum. Dagegen hat abweichend das System Aceton—Chloroform eine Dampfdruckkurve mit Minimum und eine Adsorptionskurve ebenfalls mit Minimum. Es ist überhaupt auffallend, dass die Adsorptionskurven, wenn sie von der geradlinigen Gestalt abweichen, fast stets Minima zeigen, fast nie Maxima. Die Adsorption eines Stoffes aus einem reinen Lösungsmittel wird also durch Zusatz eines zweiten Lösungsmittels fast stets erniedrigt.

Die Verhältnisse bei der Adsorption aus Lösungsmittelgemischen mit zwei polaren Komponenten bedürfen noch weiterer Klärung; insbesondere müssen die teilweise noch nicht bekannten Dielektrizitätskonstanten dieser Gemische gemessen werden, Untersuchungen, welche demnächst in Angriff genommen werden sollen.

Schluss und Zusammenfassung.

Als die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung seien folgende hervorgehoben:

Betrachtet man die Adsorption ein und desselben Stoffes aus verschiedenen Lösungsmitteln, an hochgereinigter Holzkohle, so zeigt sich, dass bei einer ganzen Reihe von Adsorbenda (Benzoesäure, Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Jod in violetten Lösungen) schwache Adsorption in dipolstarken, starke Adsorption in dipolschwachen Lösungsmitteln auftritt. Jedoch ist die Antibasie zwischen Dipolmoment bzw. Molekularpolarisation und Adsorption durchaus nicht immer streng erfüllt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass für die Abweichungen nur die mehr oder weniger starke Assoziation des Adsorbendums in den verschiedenen Lösungsmitteln verantwortlich zu machen ist. Denn in der Versuchsreihe mit Pikrinsäure ist eine Antibasie zwischen Adsorption und Dipolmoment nur schwer erkennbar, bei der Adsorption von Pyridin und Triäthyl-

amin bestehen überhaupt keine Zusammenhänge mit den dielektrischen Grössen, obwohl gerade bei den letztgenannten Stoffen in den meisten Lösungsmitteln keine Assoziation stattfindet[1]). Man wird daher anzunehmen haben, dass für die Adsorption nicht einfach nur die nach aussen wirksame Überschussladung, wie sie durch das Dipolmoment wiedergegeben wird, massgebend ist, sondern man wird hier auch noch mit dem Einfluss einzelner Atomgruppierungen (polare Gruppen, deren Wirkung sich bei dem Dipolmoment des Gesamtmoleküls gegenseitig aufheben kann, ferner auch Doppelbindungen) rechnen müssen. Und dieser Einfluss wird ohne weiteres verständlich, wenn man — wie es bei der Löslichkeitstheorie üblich ist — die Ursache der mehr oder weniger starken Adsorption etwas anders auffasst und sie mit der kleineren oder grösseren Affinität zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff verknüpft, bzw. mit der gegenseitigen Beeinflussung von deren molekularen Feldern. Diese Affinität, deren Folge die Solvatation ist, hängt nun wahrscheinlich nicht nur von der unspezifischen Grösse des Dipolmoments ab, sondern wird auch noch von speziellen chemischen Beziehungen zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und denen des gelösten Stoffes beeinflusst. Dieser letztere Einfluss wird bei der Adsorption von Jod sichtbar. Die Adsorption ist in den braunen und roten Jodlösungen (Alkohole, Äther, Benzol), die solvatisiert sind, erheblich schwächer als in den violetten, die wahrscheinlich nicht oder nur schwach solvatisiert sind; die Werte für die Dipolmomente bzw. Molekularpolarisationen der einzelnen Lösungsmittel lassen dieses Verhalten, insbesondere die sehr geringen Adsorptionswerte in Benzol und Toluol gegenüber denen in den violett lösenden Lösungsmitteln nicht voraussehen.

Als weiterer und vielleicht entscheidender Unsicherheitsfaktor ist die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes in der Grenzfläche anzusehen, über die man noch gar nichts weiss.

Vergleicht man jedoch Lösungsmittel mit ähnlichen chemischen Eigenschaften, so wird der Zusammenhang zwischen Adsorption und dielektrischen Eigenschaften wieder deutlich: Die Adsorption von Benzoesäure und von Pikrinsäure in der homologen Reihe der Alkohole sinkt ziemlich stetig mit

[1]) Siehe P. Walden, Molekulargrössen von Elektrolyten. Dresden und Leipzig 1923.

steigender Molekularpolarisation der Alkohole, d. h. mit ihrer Deformierbarkeit (die Orientierungspolarisation ist bekanntlich bei allen Alkoholen nahezu gleich). Ferner besteht Antibasie zwischen Dipolmoment des Lösungsmittels und Adsorption bei der Adsorption von Jod aus der Reihe der Chlorderivate des Methans.

Bei der Untersuchung der Lösungsmittelgemische zeigte sich ein Zusammenhang zwischen der Adsorptionskurve und der Kurve der Molekularpolarisation (P_{12} und P_2) der Gemische, insbesondere der Kurve der Eigenpolarisation der polaren Komponente (P_2). Es liessen sich zwei Hauptgruppen unterscheiden. Die erste liefert nahezu lineare Adsorptionskurven, wobei unter Adsorptionskurve diejenige Kurve verstanden wird, die die Adsorption bei gleichbleibender Natur und Ausgangskonzentration des Adsorbendums in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches kennzeichnet (selbstverständlich bei gleichbleibendem Verhältnis Adsorbens zu Lösung und gleicher Temperatur). Diese geradlinigen oder nahezu geradlinigen Adsorptionskurven treten erstens auf, wenn beide Komponenten nichtpolar sind (Benzol—Tetrachlorkohlenstoff), ferner treten sie auf, wenn zwar eine der Komponenten polar ist, wenn aber ihre Polarität unabhängig oder nahezu unabhängig von der Menge der nichtpolaren Komponente ist; dieses Verhalten drückt sich dadurch aus, dass die Kurve der Molekularpolarisationen der Gemische (P_{12}) geradlinig oder nahezu geradlinig ist und die Kurve der Eigenpolarisation der polaren Komponente (P_2) ebenfalls entweder geradlinig und der Konzentrationsachse parallel oder nur schwach gekrümmt ist (Tetrachlorkohlenstoff—Toluol, Benzol—Toluol, Benzol—Chloroform, Benzol—Chlorbenzol).

Komplizierte Adsorptionskurven, d. h. solche mit stärkerer Krümmung (fast stets konkav), bzw. mit einem Minimum oder mehreren (eventuell daneben auch einem sekundären Maximum) werden erhalten, wenn eine Komponente polar ist und die Kurve der Eigenpolarisation dieser polaren Komponente (P_2) infolge einer Abhängigkeit des Dipolassoziationsgrads von dem Mischungsverhältnis eine komplizierte Gestalt, z. B. ein Maximum (eventuell daneben auch ein sekundäres Minimum) besitzt (Benzol—Nitrobenzol, Benzol—Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff—Aceton). Die Kurven der Gesamtpolarisation P_{12} sind in diesen Fällen stets gekrümmt, und zwar hauptsächlich konvex, bei manchen treten aber auch Wendepunkte auf. Kompliziertere Ad-

sorptionskurven (fast stets mit konkaver Krümmung und ausgeprägtem Minimum) werden ferner erhalten, wenn beide Komponenten des Lösungsmittelgemisches polar sind (Alkohol—Wasser, Alkohol—Aceton, Alkohol—Chloroform und Aceton—Chloroform), ein Verhalten, das verständlich ist, da gerade hier die Möglichkeit der gegenseitigen Beeinflussung der Dipole besonders gross ist. Der Zusammenhang mit der Kurve der Molekularpolarisationen ist in diesen Fällen nicht so einfach, wie in den bisher besprochenen und bedarf daher weiterer Untersuchung.

Der allgemeine Charakter der Adsorptionskurven ist meist nur von den Lösungsmitteln abhängig, nicht aber von der Natur des Adsorbendums; der spezielle Verlauf, z. B. die Lage der Maxima und Minima, ändert sich von Adsorbendum zu Adsorbendum. Auch liegen im allgemeinen die Minima der Adsorptionskurven bei einer anderen Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches, als die Maxima der P_2-Kurven. Es ist verständlich, dass die Adsorptionskurven zwar vornehmlich, aber doch nicht nur von der P_2-Kurve (polare Komponente) abhängen, da besonders in den Gemischen mit niedriger Konzentration der polaren Komponente sich auch der Einfluss der nichtpolaren entsprechend ihrer mehr oder weniger starken Deformierbarkeit bemerkbar machen muss; in Gemischen mit mittlerer oder hoher Konzentration der polaren Komponente dagegen wird hauptsächlich nur diese die Adsorption beeinflussen. So wird es verständlich, dass die Maxima der P_2-Kurven und die Minima der Adsorptionskurven gegeneinander verschoben sind.

Weiterhin werden die Beziehungen zwischen den Adsorptionskurven und den Dampfdruckkurven der Lösungsmittelgemische diskutiert.

Es ist uns ein Bedürfnis, der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung auch an dieser Stelle für ihre grosszügige Unterstützung, nicht nur durch Apparate, sondern auch durch Geldmittel, welche Herrn Prof. MAGNUS für derartige Untersuchungen zur Verfügung gestellt waren, zu danken.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Über hochpolymere Verbindungen. XLIII[1]).

Über die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide.

Von

R. Signer.

(Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Freiburg i. Br.)

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 8. 30.)

An Lösungen der verschiedensten hochpolymeren Substanzen, wie Kautschuk, Cellulosederivaten, Polystyrol usw., wird Strömungsanisotropie festgestellt. Das optische Verhalten wird in Abhängigkeit der Strömungsverhältnisse, der Konzentration, des Lösungsmittels und der gelösten Substanz untersucht und gibt wichtige Aufschlüsse über den Bau dieser besonderen Art kolloider Systeme.

Einleitung.

Zahlreiche hochmolekulare organische Naturstoffe, wie Kautschuk, Polysaccharide, Proteine usw., geben in geeigneten Lösungsmitteln eine besondere Art kolloider Lösungen. Diese unterscheiden sich in mancher Hinsicht von den genau untersuchten dispersen Systemen, wie sie beispielsweise in den Schwermetallhydrosolen vorliegen. Die Frage nach dem Wesen dieser „organischen Kolloide“[2]) ist in letzter Zeit vor allem durch die Untersuchungen STAUDINGERs und seiner Schule[3]) an synthetischen polymeren Stoffen geklärt worden. Danach handelt es sich hier um Dispersionen, bei denen die Kolloidteilchen mit den ausserordentlich grossen Molekülen der gelösten Substanz, den sogenannten Makromolekülen[4]) identisch sind. Der Begriff Molekülkolloide[5]) soll diesen besonderen Bau ausdrücken.

Die best-untersuchten Stoffe dieser Art sind die polymeren Styrole[6]), deren es je nach den Darstellungsbedingungen ganz ver-

---

[1]) XLI. Mitteilung: Ber. Berl. Akad. 63. 1930. XLII. Mitteilung: Lieb. Ann., Bd. 482. [2]) Vgl. H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2893. 1929. [3]) Vgl. I. bis XLII. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. [4]) Vgl. H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3020. 1926. [5]) Vgl. H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2896. 1929. [6]) Vgl. H. STAUDINGER und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 241. 1929.

schiedene gibt. Sie besitzen alle eine analoge Konstitution gemäss folgender Formel:

$$-----CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-CH-----$$
$$\quad C_6H_5 \qquad C_6H_5 \qquad C_6H_5 \qquad C_6H_5$$

und unterscheiden sich nur in der Kettenlänge. Es ist eine lückenlose polymerhomologe Reihe[1]) vom Durchschnittsmolekulargewicht 1000 bis etwa 200000 bekannt. In nicht zu konzentrierten Lösungen sind alle diese polymeren Styrole nach der Auffassung STAUDINGERS[2]) in ihre Moleküle aufgeteilt, die mit langen, starren Stäben vergleichbar sind. Die physikalischen Eigenschaften einer solchen Lösung, wie Viscosität, osmotischer Druck usw., sind in erster Linie von der Länge dieser Molekülstäbe abhängig. Es gibt also bei diesen Stoffen die Konstitutionsbestimmung im Sinne der organischen Chemie auch über die kolloidchemischen Fragen Aufschluss. Einen analogen Bau wie die Polystyrole besitzen die natürlichen Kohlenwasserstoffe Kautschuk und Guttapercha. Bei Substanzen mit nicht ausgeprägt homöopolar gebauten Molekülen, wie Polysacchariden oder Proteinen, sind die Kolloidphänomene dagegen komplizierter.

Das optische Verhalten der Molekülkolloide steht mit der erwähnten Auffassung in gutem Einklang. Die auffallende Tatsache, dass ultramikroskopisch keine Teilchen sichtbar sind[3]), findet darin ihre Erklärung, dass die zwar beträchtliche Masse eines solchen Molekülfadens räumlich nicht genügend konzentriert ist, um einen sichtbaren Lichtstrahl abzubeugen. Weiterhin müssten die Molekülkolloide unbedingt das Phänomen der Strömungsanisotropie[4]) ergeben, wenn

---

1) Über den Begriff der polymerhomologen Reihe vgl. H. STAUDINGER, Z. angew. Ch. **42**, 69. 1929. 2) Vgl. H. STAUDINGER, Koll. Z. **51**, 71. 1930. Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 737. 1930. 3) M. BRUNNER (Diss., S. 98, Zürich 1926) hat nachgewiesen, dass von Verunreinigungen freie polymere Stoffe in optisch leeren Lösungsmitteln im Spaltultramikroskop keine sichtbaren Teilchen, sondern nur einen starken TYNDALL-Kegel ergeben. Vom Verfasser der vorliegenden Arbeit wurde versucht, den TYNDALL-Kegel bei stärkerer Vergrösserung und intensiverer Beleuchtung (Kardioidkondensor) aufzulösen. Dazu wurde ein eukolloides Polystyrol in Benzol- und Essigesterlösungen verschiedener Konzentration untersucht. Mit zunehmender Verdünnung nimmt die Intensität des TYNDALL-Kegels ab, ohne dass derselbe in einzelne leuchtende Punkte auflösbar wird. Bei den Essigesterlösungen ist er besonders deutlich, offenbar zufolge des grossen Unterschieds der Brechungsindices von Substanz (1·61) und Lösungsmittel (1·37). 4) Vgl. die Beobachtungen über Strömungsanisotropie einheitlicher flüssiger Stoffe von D. VORLÄNDER und R. WALTER (Z. physikal. Ch. **118**, 1. 1925), sowie die Beob-

ihre Teilchen wirklich die Form langgestreckter starrer Stäbe aufweisen. Die vorliegende Untersuchung befasst sich mit der Prüfung dieser Frage, und es sei hier vorweggenommen, dass sich die obige Forderung in klarster Weise bestätigt hat, womit ein neuer Beweis für die Richtigkeit der STAUDINGERschen Anschauungen erbracht ist.

Beschreibung der Apparatur.

Zur Messung der Strömungsdoppelbrechung wurde eine Apparatur verwendet, wie sie D. VORLÄNDER[1]) eingehend beschrieben hat. In dem ringförmigen Raum zwischen einem ruhenden Hohlzylinder und einem etwas kleineren konzentrisch angeordneten massiven rotierenden Zylinder befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit[2]). Ein Lichtstrahl tritt parallel zu den Zylinderachsen durch die Flüssigkeitsschicht und gibt in der unten angegebenen Weise Aufschluss über die Doppelbrechung derselben.

Der Zylinderapparat wird so auf den drehbaren Tisch eines Polarisationsmikroskops aufgesetzt, dass die beiden Lichtöffnungen in die optische Achse zu liegen kommen. Okular und Objektiv sind entfernt. Ein paralleles Bündel weissen Lichts einer Bogenlampe tritt nacheinander durch den Polarisator, den Strömungsapparat, ein Gipsplättchen erster oder dritter Ordnung, den Analysator in ein geradsichtiges Spektroskop mit in $\mu\mu$ eingeteilter Skala. Der Interferenzfarbe des Gipsplättchens entspricht ein Absorptionsstreifen des Spek-

---

achtungen an kolloiden Dispersionen von H. FREUNDLICH und Mitarbeitern (Z. physikal. Ch. **114**, 161. 1925). Weitere Literaturstellen über diesen Gegenstand: J. CL. MAXWELL, Pr. Roy. Soc. **22**, 46. 1873. A. KUNDT, Wied. Ann. **13**, 110. 1881. G. DE METZ, Wied. Ann. **35**, 497. 1888. K. UMLAUF, Wied. Ann. **45**, 304. 1892. V. BIERNACKI, Physikal. Z. **6**, 730. 1905. H. DIESSELHORST, H. FREUNDLICH und LEONHARDT, ELSTER-GEITEL-Festschrift, S. 453. Braunschweig 1915. H. DIESSELHORST und H. FREUNDLICH, Physikal. Z. **16**, 419. 1915. H. R. KRUYT, Akad. Amsterdam Versl. **24**, 1664. 1916. W. REINDERS, Akad. Amsterdam Versl. **25**, 25. 1916. H. FREUNDLICH, Z. Elektrochem. **22**, 27. 1916. H. ZOCHER, Z. physikal. Ch. **98**, 293. 1921. H. FREUNDLICH und C. SCHUSTER, Z. physikal. Ch. **105**, 119. 1923. E. KRÜGER, Z. physikal. Ch. **109**, 438. 1924. D. VORLÄNDER und R. WALTER, Z. angew. Ch. **37**, 801. 1924. G. BJÖRNSTAHL, Diss., Upsala 1924. H. FREUNDLICH, Koll. Z. **38**, 43. 1926.

[1]) D. VORLÄNDER, Z. physikal. Ch. **118**, 1. 1925. [2]) Dimensionen der Apparatur: Hohlzylinder: Radius 2·495 cm, Höhe 4·70 cm. Massivzylinder: Radius 2·300 cm, Höhe 4·50 cm. Durchmesser der Lichtöffnungen in Boden und Deckel des Hohlzylinders 0·10 cm. Abstand der Lichtöffnungen von der Achse 2·40 cm.

trums, der sich bei Gegenwart einer doppelbrechenden Flüssigkeit im bewegten Zylinderapparat um einen bestimmten Betrag verschiebt. Die Stärke der Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ berechnet sich aus der Verschiebung Δ des Absorptionsstreifens in $\mu\mu$ und der Schichtdicke der Flüssigkeit ($4{\cdot}60$ cm $= 4{\cdot}60 \cdot 10^7\ \mu\mu$) nach folgender Gleichung:

$$n_\gamma - n_\alpha = \frac{\Delta}{4{\cdot}60 \cdot 10^7}$$

bei Verwendung des Plättchens R. I. oder

$$n_\gamma - n_\alpha = \frac{3 \cdot \Delta}{4{\cdot}60 \cdot 10^7}$$

bei Verwendung des Plättchens R. III.

Die Messgenauigkeit der Doppelbrechung ist wegen der beträchtlichen Breite des Absorptionsstreifens nicht sehr gross. Die Fehler werden dadurch verkleinert, dass bei jeder Umdrehungszahl je zwei Messungen, die eine in Additions-, die andere in Subtraktionslage von doppelbrechender Schicht und Gipsplättchen ausgeführt werden, und dürften dabei höchstens 1 bis 2 % des Wertes betragen. Die spektroskopische Methode der Doppelbrechungsmessung ist demnach etwas weniger genau als die Verwendung eines Kompensators[1]), hat aber den Vorteil, dass die Ablesungen nur sehr kurze Zeit in Anspruch nehmen. Dies ist für die Temperaturkonstanthaltung der Apparatur von Bedeutung, weil bei längerer Rotation des Innenzylinders merkliche Erwärmung stattfindet, wobei die Doppelbrechung stark abfällt. Durch das Anbringen eines wassergekühlten Aussenmantels am Drehapparat kann die Temperatur auf 0·5° konstant gehalten werden. Sie betrug bei allen Messungen 20°.

Ausser der Stärke der Doppelbrechung wurde bei den Molekülkolloiden auch die Lage der Schwingungsrichtungen von n_γ und n_α bestimmt. Sie wird im folgenden durch den $\sphericalangle\ \psi$ definiert, der unabhängig von dem Drehsinn des Innenzylinders angegeben wird, wie aus Fig. 1 hervorgeht.

Bei allen untersuchten Stoffen ist die Stärke der Doppelbrechung abhängig von der Umdrehungszahl u des Innenzylinders. Solange man

---

[1]) Sie hat ferner den Nachteil, dass keine Messungen bei monochromatischem Licht ausgeführt werden können. Dadurch ist es nicht möglich, die Dispersion der Doppelbrechung zu bestimmen. Eine solche ist bei strömenden Flüssigkeiten von Vorländer festgestellt worden (Z. physikal. Ch. 118, 25. 1925). Bei den hier vorliegenden Molekülkolloiden scheint sie indessen gering zu sein.

in ein und demselben Apparat misst, genügt es, die Doppelbrechung als Funktion der Umdrehungszahl zu bestimmen. Werden dagegen verschiedene Drehapparate verwendet, so besteht die Notwendigkeit, die Apparatedimensionen zu eliminieren und die Doppelbrechung als Funktion einer Grösse, die den Strömungszustand in der Flüssigkeit charakterisiert, anzugeben. Eine solche ist das Geschwindigkeitsgefälle *G*, der Quotient aus der Geschwindigkeitsdifferenz zweier benachbarter Flüssigkeitsteilchen und dem Abstand ihrer Bahnen. Macht man die Annahme, dass im Drehapparat die Geschwindigkeit der einzelnen Flüssigkeitsschichten vom ruhenden Aussenzylinder mit dem Abstand von demselben bis zum rotierenden Innenzylinder linear zunimmt, so bedeutet das, dass im ganzen Flüssigkeitsraumdas Geschwindigkeitsgefälle konstant ist. Es berechnet sich aus den Apparatgrössen und der Umdrehungszahl nach folgender Gleichung:

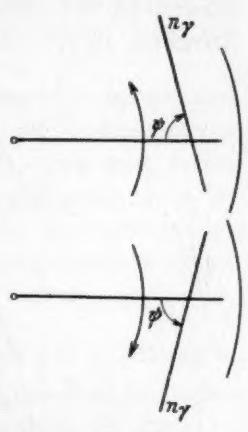


Fig. 1.
Definition des Winkels ψ.

$$G = \frac{2 r_i \cdot \pi \cdot u}{r_a - r_i},$$

Tabelle 1. Doppelbrechung einer Styrollösung als Funktion der Umdrehungszahl bei verschiedenem Durchmesser des Innenzylinders.

Radius des Innenzylinders (cm)	Umdrehungszahl	Doppelbrechung ($n_\gamma - n_\alpha \cdot 10^{-6}$)	Gefälle
2·300	0·175	0·196	13·0
	0·238	0·250	17·6
	0·445	0·500	33·0
	0·936	0·848	69·4
	2·450	1·97	181·5
2·100	0·279	0·130	9·34
	0·851	0·326	28·5
	1·18	0·555	39·4
	2·86	1·14	95·7
	7·01	2·48	234
1·900	1·36	0·315	27·4
	4.17	0·913	83·8
	6·05	1·24	122
	10·6	2·06	213
	14·3	2·78	288

in der r_a und r_i die Radien des äusseren bzw. inneren Zylinders bedeuten. Wenn ferner die Anisotropie in der Flüssigkeit nur vom Geschwindigkeitsgefälle abhängt, müsste bei der Richtigkeit der obigen Annahme die Doppelbrechung in der ganzen Schichtbreite gleich stark

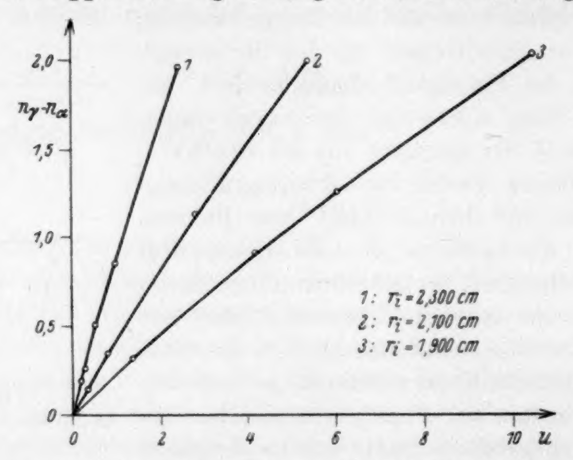


Fig. 2. $n_\gamma - n_\alpha$ einer Styrollösung bei verschiedenem Durchmesser des inneren Zylinders als Funktion der Umdrehungszahl.

sein. Dies wurde auf folgendem indirekten Weg geprüft. Die Doppelbrechung einer bestimmten Lösung[1]) wurde in Funktion der Umdrehungszahl bei Verwendung von Innenzylindern mit verschiedenem Radius gemessen (Tabelle 1 und Fig. 2).

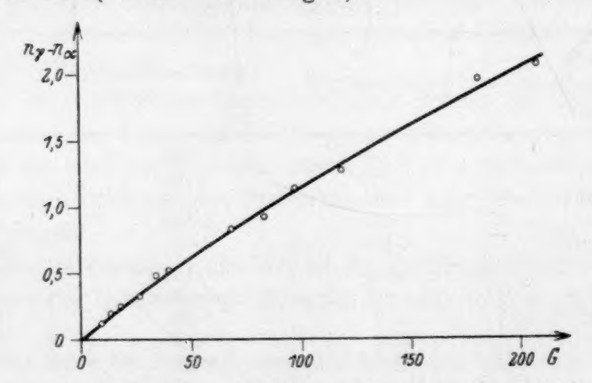


Fig. 3. $n_\gamma - n_\alpha$ einer Styrollösung bei verschiedenem Durchmesser des inneren Zylinders als Funktion des Gefälles.

---

[1]) 10·4 g eines bei 100° polymerisierten Styrols gelöst in 100 cm^3 Tetralin.

Berechnet man nach der Formel S. 261 das Geschwindigkeitsgefälle für die einzelnen Doppelbrechungswerte (Kolonne 4 der Tabelle 1) und trägt die Anisotropie als Funktion des Gefälles auf, so fallen die mit den verschiedenen Zylindern bestimmten Werte zusammen (Fig. 3).

Daraus geht hervor, dass das Geschwindigkeitsgefälle bei der verwendeten Apparatur in der ganzen Schichtbreite mit genügender Genauigkeit als konstant angesehen werden kann[1]**, und dass ferner die Doppelbrechung durch das Geschwindigkeitsgefälle eindeutig bestimmt ist.** Deshalb werden die $n_\gamma - n_\alpha$-Werte in der vorliegenden Arbeit ausschliesslich als Funktion des Gefälles angegeben, wodurch sie von jeder Apparatekonstanten frei werden.

I. Die Doppelbrechung verschiedener polymerer Stoffe in Lösung[2].

Von Lösungen der verschiedensten natürlichen und synthetischen polymeren Stoffe wurde die Strömungsdoppelbrechung als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles bestimmt (Tabelle 2).

Aus der Tabelle 2 geht hervor, dass fast alle polymeren Stoffe Lösungen mit Strömungsdoppelbrechung ergeben. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass sie langgestreckte Teilchen enthalten müssen. Eine Ausnahme macht das Polyvinylacetat (Nr. 8), das in Benzol sowie anderen Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, vollständig isotrop bleibt[3].

In allen Fällen steigt die Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle G an. Über die Art dieses Anstiegs gibt die letzte Kolonne der Tabelle 2 Aufschluss. Sie enthält den Quotienten aus Doppelbrechung und Gefälle. Bei einigen Lösungen, wie Polystyrol vom Molgewicht 4500 (Nr. 2), Polyinden (Nr. 4), Polyäthylen-

---

[1]) Ältere Beobachtungen von KUNDT (Wied. Ann. **13**, 117. 1881), DE METZ (Wied. Ann. **35**, 498. 1888) und UMLAUF (Wied. Ann. **45**, 307. 1892) weisen auf ein komplizierteres Verhalten hin, das aber durch ungleiche Temperatur im Drehapparat bedingt sein dürfte, wie schon DE METZ vermutet.

[2]) VORLÄNDER ist es gelungen (Z. physikal. Ch. **118**, 1. 1925), bei einheitlichen flüssigen Stoffen einfache Beziehungen zwischen Anisotropie und Molekülgestalt aufzufinden. Diese müssten sich auch bei den polymeren Produkten ergeben. Leider ist hier eine Untersuchung der reinen Stoffe unmöglich wegen der hohen Verflüssigungstemperaturen, die zum Teil weit über den Zersetzungspunkten liegen. Es kann also hier die Strömungsdoppelbrechung nur in Lösung bestimmt werden, wobei kompliziertere Verhältnisse zu erwarten sind als bei einheitlichen Stoffen.

[3]) Eine Erklärung für dieses besondere Verhalten siehe weiter unten S. 270.

Tabelle 2. Doppelbrechung verschiedener polymerer Stoffe.

	Substanz	$\frac{\eta\,(600)}{\eta\,(100)}$	G	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{10^{-6}}$	ψ	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G} \cdot 10^{-10}$
1	Paraffinöl Sdp. 255° bis 280°, 14 mm	0·254	296	0·076	45	2·6
		0·256	412	0·109	45	2·6
			618	0·163	45	2·6
			942	0·239	45	2·5
2	Polystyrol Molekulargewicht 4500 4 mol. in Benzol	0·468	342	0·163	142	4·8
		0·467	483	0·217	144	4·5
			720	0·326	146	4·5
			1360	0·631	155	4·6
3	Polystyrol Molekulargewicht 200000[1] 0·75 mol. in Benzol	8·45	5·25	0·130	145	250
			7·11	0·174	147	240
			11·9	0·282	153	240
			18·4	0·402	155	220
			42.7	0·718	159	170
			76·3	1·21	161	160
		19·6	212	2·44	165	120
			372	3·85	168	100
			570	5·24	170	90
4	Polyinden Molekulargewicht 7000 2·5 mol. in Benzol	1·83	108	0·196	135	18
			232	0·424	136	18
			325	0·554	136	17
		1·84	403	0·783	137	19
			571	1·08	137	19
			956	1·82	137	19
5	Kautschuk (roh) 0·5 mol. in Benzol	4·86	9·4	0·120	65	130
			16·3	0·196	73	120
			23·1	0·272	75	120
			40·2	0·370	78	92
			65·1	0·457	78	70
		18·6	88·8	0·608	78	69
			150	0·805	79	54
			236	1·06	80	45
			380	1·28	80	34
6	Balata (rein) 1·0 mol. in Tetrachlorkohlenstoff	6·67	48·9	0·272	55	56
			101	0·424	56	42
			161	0·652	59	40
		10·4	412	0·892	62	22
7	Polymethylenmethyläthylketon, bei 20° polymerisiert 0·75 mol. in Aceton	0·721	22·9	0·098	60	43
			46·3	0·195	68	42
			88·2	0·293	70	33
		2·40	144	0·370	73	26
			363	0·674	75	19
			741	0·925	79	12
8	Polyvinylacetat 5 mol. in Benzol	17·0	62·0	0·000	—	—
			114	0·000	—	—
		17·1	218	0·000	—	—

[1]) Dieses Molekulargewicht ist aus Viscositätsmessungen berechnet (vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 233. 1930).

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	Substanz	$\frac{\eta\ (600)}{\eta\ (100)}$	G	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{10^{-6}}$	ψ	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G} \cdot 10^{-10}$
9	Polyvinylalkohol Molekulargewicht ca. 6000 1·0 mol. in Wasser		259	0·065	55	2·5
			329	0·087	55	2·6
			491	0·139	55	2·8
			730	0·174	56	2·4
			864	0·196	56	2·3
			1670	0·304	57	1·8
10	Polyäthylenoxyd Molekulargewicht ca. 3500 11 mol. in Wasser	0·661	406	0·043	45	1·1
			570	0·060	45	1·1
		0·662	1010	0·108	45	1·1
11	Stärke 0·45 mol. in Formamid [1]	0·388	323	0·176	45	5·4
			570	0·228	46	4·0
			1150	0·391	48	3·4
		0·449	1480	0·457	49	3·1
12	Acetylcellulose (2½ Acetat) 0·11 mol. in Aceton	0·095	14·8	0·217	55	150
			31·1	0·434	56	140
			34·8	0·457	57	130
			50·4	0·630	59	120
			53·3	0·652	60	120
			71·1	0·740	61	100
		0·103	74·1	0·752	61	100
			121	1·08	65	90
			155	1·28	68	80
13	Äthylcellulose (39·7% C_2H_5O) 0·10 mol. in 6 Vol. Benzol + 1 Vol. Alkohol	0·374	21·5	0·065	50	30
			36·3	0·109	50	30
			65·2	0·185	51	28
			92·6	0·239	51	26
			121	0·326	53	27
			211	0·508	54	24
			365	0·826	55	23
		0·493	544	1·20	57	22
			1040	1·56	61	15
			1440	1·83	62	13
14	Benzylcellulose (2 $C_6H_5CH_2O$) 0·08 mol. in Chloroform	0·103	71·3	0·065	45	9·1
			101	0·087	45	8·6
		0·108	139	0·120	46	8·6
			247	0·218	47	8·8

oxyd (Nr. 10) usw. ist diese Grösse konstant, d. h. es steigt hier die Doppelbrechung proportional mit dem Gefälle an. Bei anderen Lösungen, z. B. Polystyrol vom Molgewicht 200000 (Nr. 3), Kautschuk (Nr. 5) usw. erfolgt der Doppelbrechungsanstieg langsamer als proportional zum Geschwindigkeitsgefälle. Es besteht eine auffallende

[1]) Über Formamid als Lösungsmittel für polymere Kohlehydrate vgl. Dissertation von K. Frey (Zürich 1926).

Beziehung zwischen diesem Doppelbrechungsanstieg der einzelnen Lösungen und ihrer Viscosität in dem Sinne, dass diejenigen Lösungen, die dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorchen, einen proportionalen Anstieg der Doppelbrechung mit dem Gefälle aufweisen, während Lösungen mit stark druckabhängiger Viscosität eine langsamer ansteigende Doppelbrechung zeigen[1]). Eine Erklärung dieser Beziehung zwischen Viscositätsverhalten und Doppelbrechungsanstieg ergibt sich auf Grund des Gesetzes von der Konstanz der spezifischen Doppelbrechung, von dem an späterer Stelle die Rede sein wird[2]). Die Anisotropie aller Lösungen müsste bei sehr grossen Gefällen einen Sättigungswert erreichen, der dem maximalen Ordnungsgrad der länglichen Teilchen entspricht. Experimentell ist dieser Grenzwert schwer zu bestimmen. Bei hochviscosen Lösungen können extrem hohe Gefälle wegen der starken Erwärmung nicht realisiert werden, während bei niederviscosen Turbulenz eintritt, ehe die Anisotropie ihr Maximum erreicht hat. Zur Charakterisierung der Doppelbrechung der einzelnen Lösungen eignet sich daher das Gebiet der kleineren Gefälle am besten.

Die einzelnen Lösungen der Tabelle 2 können in bezug auf die Stärke der Doppelbrechung nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden, da ihre Konzentrationen ganz verschieden sind. Immerhin ist die Feststellung von Interesse, dass eine verdünnte, etwa 7%ige Lösung des hochmolekularen Styrols (Nr. 3) eine etwa 100mal stärkere Doppelbrechung aufweist (bezogen auf gleiches Gefälle) als 100%iges Paraffinöl. Das kann nur so erklärt werden, dass die Teilchen des polymerisierten Styrols viel langgestreckter sein müssen als die des Paraffinöls und dadurch bedeutend leichter gerichtet werden.

---

[1]) Über die Viscosität gibt die dritte Kolonne der Tabelle 2 Aufschluss. Die beiden Werte η (600) und η (100) sind die bei einem Überdruck von 600 bzw. 100 mm *Hg* in einem Kapillarviscosimeter bestimmten Viscositäten. (Dimensionen des Viscosimeters: Kapillarradius 0·271 mm, Kapillarlänge 11·8 cm, Kugelvolumen 0·482 cm³.) Bei homöopolaren polymeren Stoffen ist die Druckabhängigkeit der Lösungen eine Funktion des Polymerisationsgrades (vgl. H. Staudinger und H. Machemer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2924. 1929). Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ergibt sich für die Doppelbrechung, dass deren Anstieg bei niedermolekularen Produkten proportional dem Gefälle erfolgen muss, während bei hochmolekularen der Quotient $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G}$ mit steigendem Gefälle abnimmt. Die Messungen an den beiden Styrolen (Nr. 2 und 3 der Tabelle 2) stimmen damit gut überein. [2]) Vgl. S. 276.

In bezug auf den ∢ ψ[1]), der die Lage der Schwingungsrichtungen gegenüber der Richtung des Geschwindigkeitsgefälles angibt, scheinen auf den ersten Blick komplizierte Verhältnisse vorzuliegen. Diese werden vollkommen übersichtlich, wenn man die Ergebnisse VORLÄNDERS[2]) bei einheitlichen Flüssigkeiten mit stabförmigen Molekeln berücksichtigt und in geeigneter Weise auf Lösungen überträgt.

Bei diesen einheitlichen Stoffen ist der ∢ ψ ausnahmslos 45°, n_γ fällt mit der hydrodynamischen Zug-, n_α mit der hydrodynamischen Druckrichtung zusammen; ferner ist die Lage der Schwingungsrichtungen unabhängig von der Grösse des Geschwindigkeitsgefälles. RAMAN und KRISHNAN[3]) weisen bei der Aufstellung einer molekularen Theorie über das Zustandekommen der Strömungsdoppelbrechung darauf hin, dass auch die entgegengesetzte Lage der Schwingungsrichtungen möglich ist, also das Zusammenfallen von n_α mit der Zugrichtung, und zwar hängt es von den optischen und räumlichen Eigenschaften des einzelnen Moleküls ab, ob der eine oder andere Fall verwirklicht ist. Fällt die längste Achse des molekularen Raumellipsoids mit n_γ des Moleküls zusammen, was bei dem isotropen dielektrischen Material der Moleküle sehr wahrscheinlich ist, so ergibt sich der bis jetzt immer beobachtete Fall, bei dem der Winkel ∢ ψ 45° beträgt. Fällt aber die Längsausdehnung des Moleküls mit n_α zusammen, so würde ein Winkel ψ von 135° zu beobachten sein.

Bei der Lösung einer hochpolymeren Substanz ist jedes langgestreckte Teilchen von einer Unmenge kleiner Lösungsmittelmoleküle umgeben. Auch hier hat das Teilchen die Tendenz, sich unter der Wirkung der hydrodynamischen Kräfte in die 45°-Lage einzustellen. Dabei befinden sich aber seine Enden in Lösungsmittelschichten von verschiedener Strömungsgeschwindigkeit, so dass es einem Drehmoment unterliegt. Seine Ruhelage wird der Resultante beider Wirkungen entsprechen[4]) (Fig. 4).

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die Ergebnisse der Tabelle 2, mit Ausnahme der Versuche Nr. 2, 3 und 4, so ergibt sich die Gesetzmässigkeit, dass sich die Teilchen bei kleinen Gefällen noch vorwiegend in die hydrodynamische Zugrichtung legen, um bei zu-

---

[1]) Vgl. S. 260. [2]) Vgl. VORLÄNDER, Z. physikal. Ch. 118, 1. 1925. [3]) Vgl. RAMAN und KRISHNAN, Phil. Mag. (7) 5, 769. 1928. Handb. d. Physik 21, 876. 1929.
[4]) Eine solche Orientierung von langgestreckten Kolloidteilchen wurde von FREUNDLICH, STAPELFELD u. ZOCHER beim Vanadinpentoxydsol festgestellt (vgl. Z. physikal. Ch. 114, 161 bis 206. 1925).

nehmenden Gefällen mehr und mehr von der Strömung beeinflusst zu werden[1]). Bei relativ kurzen Teilchen, wie sie im polymeren Äthylenoxyd (Nr. 10) vorliegen, ist die 45°-Richtung noch vollkommen eingehalten, während beim Kautschuk mit sehr langen Teilchen (Nr. 5) die Stromlinienrichtung ($\sphericalangle\ \psi = 90°$) überwiegt. Die Versuche an polymeren Styrolen (Nr. 2 und 3 der Tabelle 2) und am Polyinden (Nr. 4) würden sich in gleicher Weise erklären lassen, wenn hier der von Raman als möglich bezeichnete Fall des Zusammenfallens von n_α mit der Moleküllängsachse verwirklicht wäre. Nun zeichnen sich die Konstitutionsformeln von Polystyrol und Polyinden gegenüber allen untersuchten Stoffen gerade dadurch aus, dass die Hauptmasse des Moleküls

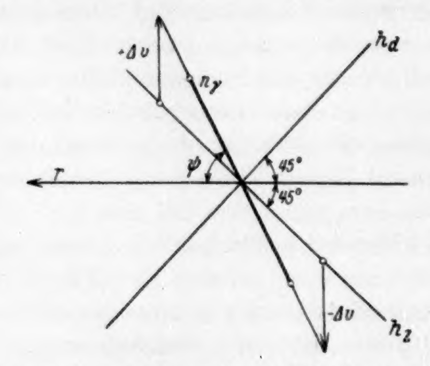


Fig. 4. Lage einer stäbchenförmigen Molekel in Lösung.

in Form von Seitenketten senkrecht zu dessen Längsachse angeordnet ist. Weiterhin geht aus den Versuchen des Abschn. III am Polystyrol hervor, dass die Doppelbrechung einer solchen Lösung tatsächlich auf die Eigendoppelbrechung der gelösten Teilchen zurückzuführen ist. Dadurch wird die vorstehend gemachte Annahme zur Erklärung des Zusammenfallens von n_α mit der Moleküllängsachse sehr glaubwürdig, und das Verhalten des Winkels ψ ist in allen Fällen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu verstehen. Eine Stütze für diese Erklärung kann im optischen Verhalten der Cellulose bei fortschreitender Substitution unter Erhaltung der Faserstruktur erblickt werden[2]). Die erst positive Doppelbrechung (n_γ in der Moleküllängsrichtung) schlägt bei einem bestimmten Substitutionsgrad (Nitrierung) in nega-

---

[1]) Vgl. das Verhalten des $\sphericalangle\ \psi$ bei verschieden konzentrierten Polystyrollösungen S. 277. [2]) Vgl. Ambronn-Frey, Das Polarisationsmikroskop, S. 169. Leipzig 1926.

tive um, und die eingeführten Gruppen müssen nach der heutigen Auffassung über den Bau der Cellulose[1]) eine Massenanhäufung seitlich zur Moleküllängsachse bedingen.

Nach der obigen Auffassung über das Zustandekommen der Doppelbrechung polymerer Stoffe in Lösung ist zu erwarten, dass es auch derartige Systeme ohne Anisotropie gibt, bei denen nämlich das einzelne Teilchen keine Eigendoppelbrechung besitzt. Dies könnte dadurch zustande kommen, dass der optische Charakter in der Fadenlängsrichtung durch seitlich angebrachte Masse gerade kompensiert wird.

Dieser Fall scheint im polymeren Vinylacetat verwirklicht zu sein, das in keinem bis jetzt angewendeten Lösungsmittel Strömungsdoppelbrechung aufweist (Nr. 8 der Tabelle 2).

II. Die Strömungsdoppelbrechung verschieden konzentrierter Lösungen.

Verschieden konzentrierte Lösungen eines niedermolekularen Polystyrols vom Molekulargewicht 4500[2]) in Benzol zeigen bei gleichem Geschwindigkeitsgefälle Doppelbrechungswerte, die mit der Konzentration rasch ansteigen (Tabelle 3 und Fig. 5).

Tabelle 3. Doppelbrechung verschieden konzentrierter Lösungen eines niedermolekularen Polystyrols in Benzol.

c: Konzentration η = Viscosität	G	$n_\gamma - n_\alpha$ 10^{-6}	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G}$ 10^{-10}	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$ 10^{-6}
c: 3·0 mol. η = 0·126	1150	0·130	1·13	1·03
	1240	0·152	1·22	1·21
	1820	0·217	1·19	1·72
	2360	0·283	1·20	2·25
c: 4·0 mol. η = 0·468	353	0·163	4·62	0·348
	494	0·218	4·42	0·466
	739	0·315	4·27	0·672
	1010	0·444	4·40	0·949
	1380	0·641	4·64	1·37
c: 5·0 mol. η = 3·44	50·9	0·163	32·0	0·0474
	60·8	0·196	32·2	0·0570
	104	0·315	30·3	0·0916
	152	0·457	30·1	0·133
	168	0·522	31·1	0·152
	211	0·663	31·4	0·193
	266	0·869	32·6	0·253

[1]) K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593. 1928. [2]) Polymerisiert mit Zinntetrachlorid als Katalysator und sorgfältig fraktioniert (vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 245. 1929. **63**, 233. 1930).

Die Doppelbrechungsgefällskurven der Fig. 5 zeigen einen linearen Verlauf, was zahlenmässig dadurch zum Ausdruck kommt, dass bei jeder Konzentration der Quotient $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G}$ (Kolonne 4 der Tabelle 3) unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle konstant ist[1]). Diese Werte, welche die Doppelbrechung jeder Lösung unabhängig von G charakteri-

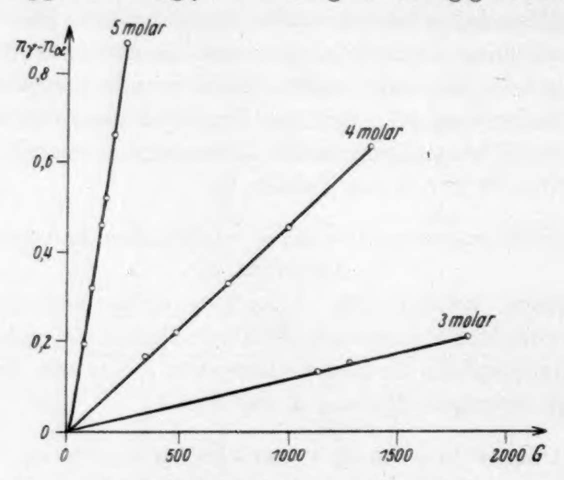


Fig. 5. $n_\gamma - n_\alpha$ von niedermolekularem Polystyrol in verschiedenen Konzentrationen. Lösungsmittel Benzol.

sieren, steigen mit der Konzentration in demselben Mass wie die Viscositäten an, so dass die Ausdrücke $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta}$ konstant werden (Kolonne 4 der Tabelle 4). Diese stellen die sogenannten spezifischen Doppelbrechungen dar[2]).

Es ergibt sich also die überraschende Gesetzmässigkeit, dass die spezifische Doppelbrechung des nieder-

[1]) Dies entspricht der Tatsache, dass die Viscositäten der drei Lösungen dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorchen, vgl. S. 266. [2]) Vorländer bezeichnet bei den einheitlichen Flüssigkeiten den ganz analogen Ausdruck $[D] = 100 \frac{D}{u \cdot z}$ als spezifische Doppelbrechung, wo D die Verschiebung des Interferenzstreifens bei Verwendung der Vorländerschen Apparatur in $\mu\mu$, u die Umdrehungszahl des rotierenden Zylinders und z die innere Reibung der untersuchten Flüssigkeit, bezogen auf Wasser als Einheit, bedeutet. Die spezifische Doppelbrechung gibt Aufschluss über die Form der Moleküle, indem sie um so grösser wird, je ausgeprägter ihre Stäbchenform ist (Z. physikal. Ch. 118, 1. 1925).

Tabelle 4. Spezifische Doppelbrechung des niedermolekularen Styrols in Benzol.

Konzentration	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G} \cdot 10^{-10}$	η	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta} \cdot 10^{-10}$
3 mol.	1·18	0·126	9·4
4 „	4·47	0·468	9·5
5 „	31·4	3·44	9·1

molekularen Styrols eine für die Substanz charakteristische, von Konzentration und Gefälle unabhängige Grösse darstellt.

Graphisch kommt das Gesetz dadurch zum Ausdruck, dass die durch die Viscositäten dividierten Doppelbrechungswerte $\left(\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}\right.$, Kolonne 5 der Tabelle 3$\left.\right)$ für die verschiedenen Lösungen auf dieselbe Gerade fallen (Fig. 6).

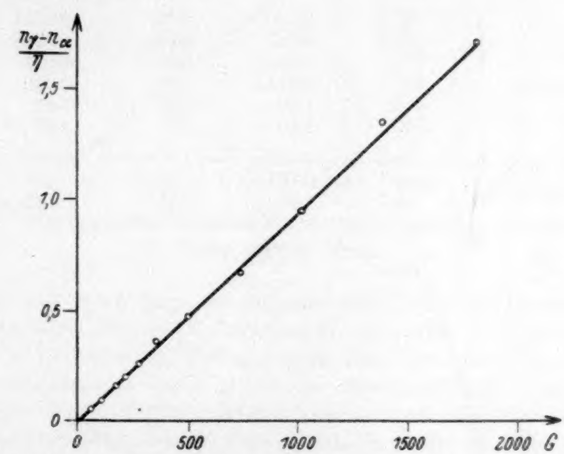


Fig. 6. $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$ von niedermolekularem Polystyrol in verschiedenen Konzentrationen. Lösungsmittel Benzol.

Es hat innerhalb eines ziemlich grossen Gefälls- und Konzentrationsbereichs Gültigkeit. Eine Prüfung bei noch verdünnteren Lösungen hat zufolge der kleinen $n_\gamma - n_\alpha$-Werte experimentelle Schwierigkeiten, ebenso eine solche bei sehr hohen Konzentrationen, da sich Lösungen mit zu grosser Viscosität im Rotationsapparat stark erwärmen.

Die Konstanz der spezifischen Doppelbrechung ist nicht nur bei niedermolekularen Stoffen vorhanden, wie aus dem Verhalten des

Tabelle 5. Doppelbrechung verschieden konzentrierter Lösungen des makromolekularen Polystyrols in Benzol.

Konzentration	G	$n_\gamma - n_\alpha$	η	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$	ψ
0·125 mol. 1·34 Gewichtsproz.	349	0·043	0·0951	0·452	155
	721	0·087	0·0884	0·984	157
	1100	0·152	0·0806	1·89	158
	1850	0·272	0·0752	3·62	170
	3400	0·532	0·0659	8·06	175
	4620	0·913	0·0620	14·7	178
0·250 mol. 3·06 Gewichtsproz.	30·8	0·0217	0·527	0·0412	140
	68·6	0·0435	0·500	0·0870	145
	125	0·0870	0·466	0·187	148
	246	0·152	0·404	0·376	152
	463	0·261	0·351	0·743	159
	993	0·511	0·281	1·82	164
	1810	0·870	0·237	3·67	171
0·500 mol. 5·88 Gewichtsproz.	27·1	0·130	4·14	0·0314	145
	57·0	0·261	3·35	0·0780	155
	124	0·543	2·57	0·211	160
	231	0·914	2·06	0·442	163
	565	1·70	1·39	1·22	165
	1140	2·90	1·01	2·87	169
0·750 mol. 8·57 Gewichtsproz.	18·3	0·402	14·7	0·0274	155
	42·7	0·761	10·7	0·0710	159
	76·7	1·20	8·25	0·145	161

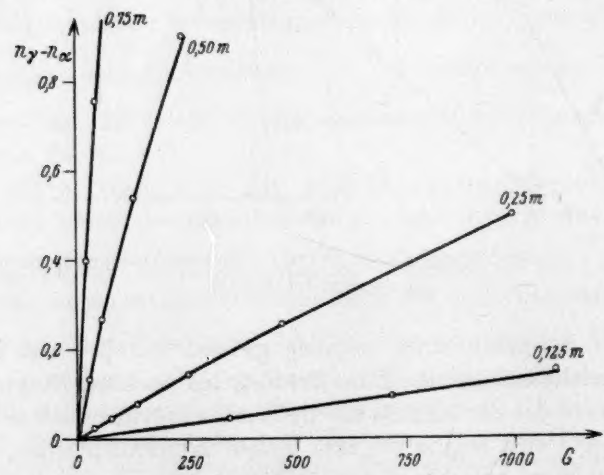


Fig. 7. $n_\gamma - n_\alpha$ von makromolekularem Polystyrol in verschiedenen Konzentrationen. Lösungsmittel Benzol.

makromolekularen Styrols hervorgeht[1]), dem ein Molekulargewicht von etwa 200000 zugeschrieben wird[2]) (Tabelle 5 und Fig. 7).

Ein Unterschied besteht gegenüber dem niedermolekularen Produkt: während dort bei jeder Lösung die Doppelbrechung proportional dem Geschwindigkeitsgefälle ansteigt, erfolgt hier das Wachsen der Anisotropie langsamer, so dass die Kurven der Fig. 7 gegen die Gefällsachse konkav gekrümmt sind. Berechnet man die Werte $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$ unter Benutzung der zu jedem Gefälle gehörigen Viscosität[3]) und trägt diese Grössen als Funktion des Gefälls auf, so ergibt sich die Fig. 8.

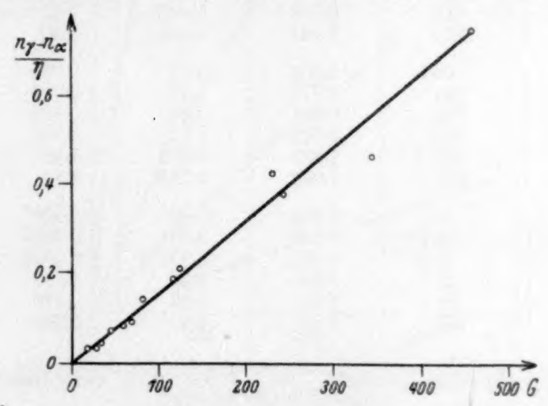


Fig. 8. $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$ von makromolekularem Polystyrol in verschiedenen Konzentrationen. Lösungsmittel Benzol.

---

[1]) Hergestellt durch langsame Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur (vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 248. 1929). [2]) Bestimmt aus der Viscosität seiner Lösungen (vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 233. 1930). [3]) Die makromolekularen Stoffe haben die Eigentümlichkeit, Lösungen zu ergeben, die dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz nicht gehorchen (vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2924. 1929). H. Kröpelin ist es gelungen, ihr Viscositätsverhalten genau zu definieren (vgl. Koll. Z. **47**, 294. 1929, ferner Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3056. 1929). Er konnte bei Kautschuk nachweisen, dass die innere Reibung einer Lösung nur vom Geschwindigkeitsgefälle abhängig ist. Dasselbe Verhalten zeigt auch das Polystyrol. Wenn man in verschiedenen Kapillarviscosimetern die Auslaufszeit (t Sekunden) bei variablen Drucken (p mm Hg) misst und daraus die absolute Viscosität sowie das mittlere Geschwindigkeitsgefälle G in den Kapillaren nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\eta = \frac{r^4 \cdot \pi \cdot 1{\cdot}355 \cdot 980{\cdot}6 \cdot p \cdot t}{8 \cdot l \cdot v}, \quad G = \frac{8 \cdot v}{3\pi \cdot r^3 \cdot t},$$

r = Kapillarradius in Zentimeter, l = Kapillarlänge in Zentimeter, v = Kugelvolumen in Kubikzentimeter, so ergibt sich, dass jede Lösung zwar eine starke Abhängig-

Tabelle 6. Doppelbrechung verschieden konzentrierter Lösungen des makromolekularen Polystyrols in Tetralin.

Konzentration	G	$n_\gamma - n_\alpha$	η	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$	ψ
0·100 mol.	666	0·217	0·167	1·30	162
	1220	0·446	0·154	2·89	170
	1800	0·663	0·143	4·63	173
	2420	1·108	0·136	8·14	175
0·200 mol.	192	0·185	0·640	0·289	155
	318	0·326	0·581	0·561	158
	455	0·468	0·535	0·875	163
	815	0·783	0·453	1·73	167
	1375	1·401	0·401	3·50	170
0·300 mol.	66·7	0·163	1·71	0·095	153
	123	0·272	1·47	0·185	155
	174	0·391	1·34	0·292	157
	353	0·772	1·10	0·702	162
	682	1·337	0·895	1·49	166
	941	1·893	0·787	2·41	167
0·500 mol.	13·1	0·174	10·40	0·0167	150
	19·7	0.250	9·36	0·0267	153
	32·2	0·434	8·05	0·0540	155
	58·9	0·707	6·56	0·107	158
	88·1	1·01	5·66	0·178	160
	161	1·53	4·40	0·348	163

Die Doppelbrechungswerte $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$ für ganz verschieden konzentrierte Lösungen fallen, wenigstens bei nicht zu grossen Gefällen, auf

keit der Viscosität von dem Gefälle aufweist, dass aber bei einem gegebenen Gefälle die innere Reibung von den Kapillardimensionen unabhängig ist. Eine Erklärung für dieses Verhalten, das Kröpelin empirisch gefunden hat, ohne es begründen zu können, folgt aus der Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung. Diese ergibt, dass die Anisotropie an irgendeiner Stelle der Lösung nur von dem dort herrschenden Strömungsgefälle abhängt (vgl. S. 263). Die Anisotropie ist aber ein Mass für den Ordnungszustand der gelösten Teilchen. Somit besagt die obige Viscositätsgesetzmässigkeit nur, dass bei gleichem Ordnungszustand der Teilchen gleiche innere Reibung vorhanden sein müsse, was sich von selbst versteht. Vgl. ferner: R. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. **145**, 24. 1929. Hier wird auseinandergesetzt, dass Lösungen, die dem Newtonschen Ansatz nicht gehorchen, beim Strömen neben kinetischer und Wärmeenergie noch potentielle Energie besitzen, deren Natur unbekannt sei. Darüber gibt jetzt die optische Untersuchung der Molekülkolloide Aufschluss. Der dritte Energieanteil wird zur Orientierung der stäbchenförmigen Teilchen verbraucht. Die empirisch abgeleitete Beziehung, dass das Geschwindigkeitsgefälle eine reine Funktion der Schubspannung sei, gewinnt so eine anschauliche Begründung.

ein und dieselbe Kurve. Innerhalb dieses Gebiets ist also auch bei dem hochmolekularen Polystyrol die spezifische Doppelbrechung eine von der Konzentration und dem Gefälle unabhängige Grösse.

Dasselbe Polystyrol gibt auch in anderen Lösungsmitteln eine konstante spezifische Doppelbrechung, z. B. in Tetralin (Tabelle 6, Fig. 9 u. 10).

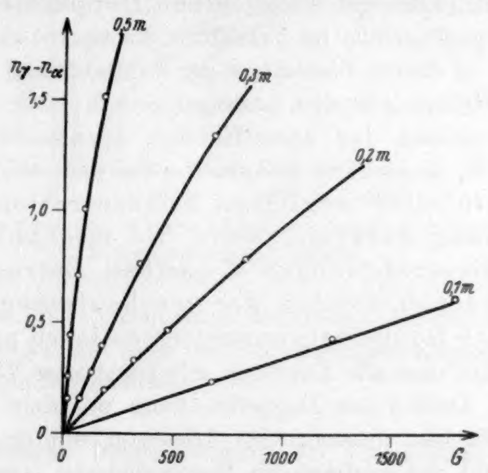


Fig. 9. $n_\gamma - n_\alpha$ von makromolekularem Polystyrol in verschiedenen Konzentrationen. Lösungsmittel Tetralin.

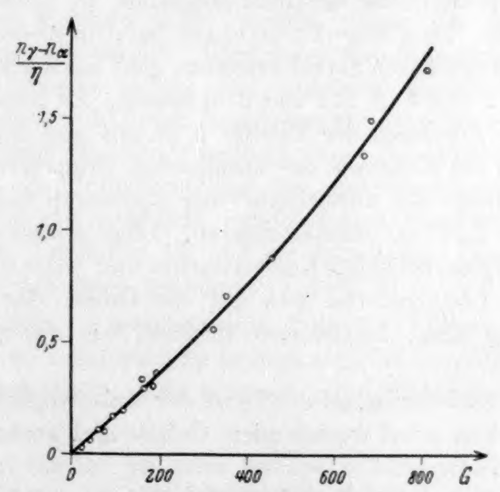


Fig. 10. $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$ von makromolekularem Polystyrol in verschiedenen Konzentrationen. Lösungsmittel Tetralin.

Die spezifische Doppelbrechung eines polymeren Stoffes lässt sich in einfacher Weise mit der mechanischen Beanspruchung ihrer Lösungen beim Strömen in Zusammenhang bringen. Ihre Konstanz besagt nämlich, dass verschieden konzentrierte Lösungen beim gleichen Strömungsgefälle Doppelbrechungen aufweisen, die sich zueinander wie die entsprechenden Viscositäten verhalten. Man kommt bei den verschiedenen Lösungen zu derselben Doppelbrechung, wenn die Geschwindigkeitsgefälle im Verhältnis der reziproken Viscositäten stehen. In diesem Zustand ist der Kraftaufwand zur Aufrechterhaltung der Strömung in allen Lösungen gerade gleich. Das Gesetz von der Konstanz der spezifischen Doppelbrechung besagt demnach, dass eine polymere Substanz in einem Lösungsmittel in allen möglichen Konzentrationen dieselbe Doppelbrechung aufweist, wenn die mechanische Beanspruchung dieser Lösungen denselben Betrag annimmt. Bei verschiedenen Graden der mechanischen Beanspruchung sind die Doppelbrechungswerte diesen proportional.

Daraus folgt, dass alle Lösungen mit konstanter Viscosität einen proportionalen Anstieg der Doppelbrechung mit dem Geschwindigkeitsgefälle aufweisen müssen. Bei Lösungen mit druckabhängiger Viscosität nimmt die mechanische Beanspruchung langsamer zu als das Geschwindigkeitsgefälle, nämlich im Verhältnis $G \cdot \eta$, und es muss daher die Doppelbrechung ebenfalls langsamer als proportional zum Gefälle ansteigen. Dass diese Forderungen bei dem niedermolekularen und dem hochmolekularen Styrol zutreffen, geht aus der Fig. 5 (S. 270) sowie den Fig. 7 und 9 (S. 272 und 275) hervor. Es genügen ihr aber auch sämtliche Lösungen der Tabelle 2 (S. 264 und 265, vgl. auch S. 266). Durch die Konstanz der spezifischen Doppelbrechung ist es möglich, die Stärke der Anisotropie einer polymeren Substanz durch eine einzige Zahl zu charakterisieren. Diese gestattet, den Wert von $n_\gamma - n_\alpha$ für jede beliebige Konzentration und jedes Gefälle zu berechnen. Das Lösungsmittel hat auf die Grösse der spezifischen Doppelbrechung einen bestimmten Einfluss, wie der folgende Abschnitt zeigt.

Weniger übersichtlich als der Grad der Anisotropie ist das Verhalten des Winkels ψ bei wechselndem Gefälle und wechselnder Konzentration (Fig. 11).

Bei allen Lösungen entspricht die Lage von n_γ und n_α bei kleinen Gefällen den durch die hydrodynamischen Spannungen ausgezeichneten

Richtungen (45°-Lagen zu Tangente und Radius), um mit zunehmenden Gefällen sich mehr und mehr den durch die Strömung bedingten anzugleichen[1]) (0°- und 90°-Lagen zu Tangente und Radius).

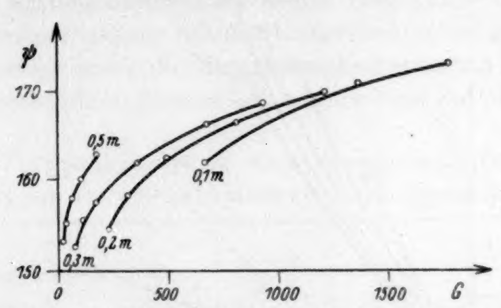


Fig. 11. Abhängigkeit des Winkels ψ bei tetralinischen Polystyrollösungen von Konzentration und Gefälle.

Ferner übt die Konzentration bei kleinen Gefällen einen beträchtlichen Einfluss auf die Lage der Schwingungsrichtungen aus, der bei grossen Gefällen verschwindet.

III. Die spezifische Doppelbrechung bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel.

Die Beobachtungen der vorstehenden Abschnitte über die Doppelbrechung der Molekülkolloide werden durch die Annahme langgestreckter Teilchen erklärt. Über deren Bau lässt sich daraus jedoch noch nichts Sicheres sagen. Die konstante spezifische Doppelbrechung[2]) könnte sowohl durch langgestreckte Einzelmoleküle wie durch anisodiametrische Micellen[3]) bedingt sein. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Doppelbrechung des makromolekularen Styrols in Lösungsmitteln mit möglichst verschiedenem Brechungsindex untersucht (Tabelle 7 und Fig. 12) und die spezifischen Doppelbrechungen der einzelnen Lösungen berechnet (Tabelle 8).

In sämtlichen Lösungsmitteln fällt die Längsausdehnung der Teilchen mit n_a zusammen (ψ bewegt sich bei zunehmendem Gefälle von 135° gegen 180°). Dies schliesst reine Stäbchendoppelbrechung

---

[1]) Es zeigt sich also bei diesen Lösungen in bezug auf den Winkel ψ das gleiche Verhalten wie bei allen Lösungen der Tabelle 2 (S. 264/265). [2]) Vgl. Abschn. II. [3]) K. H. Meyer, Bioch. Z. **208**, 1. 1929. Z. angew. Ch. **42**, 76. 1929. **41**, 935. 1928.

aus[1]). Vereinbar mit den experimentellen Befunden ist dagegen die Annahme eines Mischkörpers mit negativer Eigendoppelbrechung der

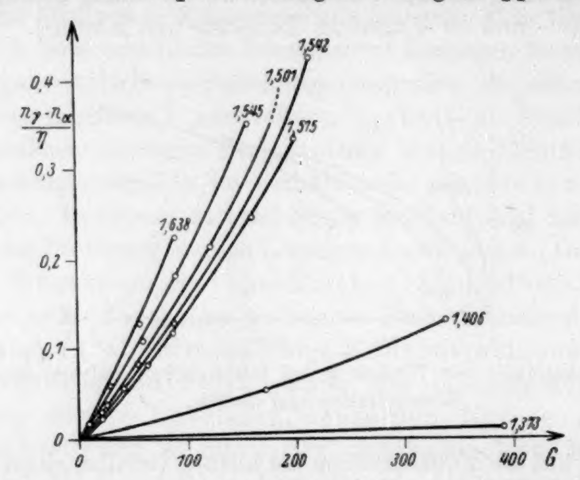


Fig. 12. $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$ von makromolekularem Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln.

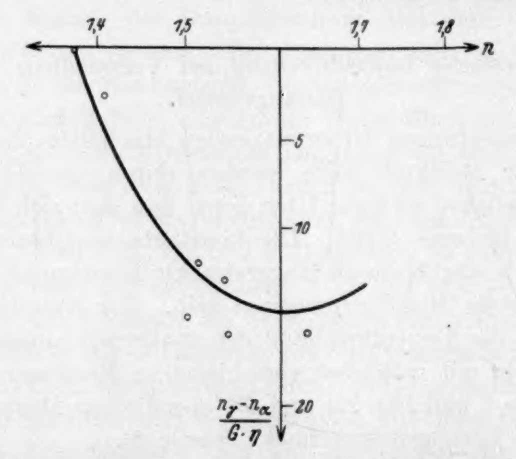


Fig. 13. Spezifische Doppelbrechungen des makromolekularen Polystyrols in Abhängigkeit des Brechungsindex des Lösungsmittels.

suspendierten Phase. Das Maximum der Anisotropie müsste dabei in einem Lösungsmittel auftreten, das denselben Brechungsindex besitzt wie die gelöste Substanz, nämlich 1·61. Beim Brechungsindex 1·37

[1]) Vgl. Ber. Sächs. Ges. **61**, 113. 1909. Ferner Leipziger Ber. **62**, 256. 1910.

des Lösungsmittels (Essigester) ist die Anisotropie fast Null, hier würden sich Form- und Eigendoppelbrechung kompensieren. Die gefundenen Werte liegen einigermassen auf einer Kurve, die das Verhalten eines solchen Systems wiedergibt (Fig. 13).

Die Übereinstimmung mit den theoretisch geforderten Werten ist jedoch nicht so gross wie die Messgenauigkeit erwarten lässt. Dadurch wird es wahrscheinlich, dass es sich nur um eine Zufälligkeit handelt.

Tabelle 7. **Doppelbrechung von makromolekularem Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln.**

0·5 mol. Lösungen in	G	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{10^{-6}}$	η	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$ 10^{-6}	ψ
Acetylentetrabromid	6·0	0·239	25·2	0·00949	150
$n = 1·638$	10·0	0·369	22·8	0·0162	153
	19·5	0·592	19·4	0·0305	155
	31·5	0·991	16·7	0·0593	160
	59·3	1·76	13·7	0·128	164
	90·4	2·64	11·8	0·224	167
Tetralin	13·1	0·174	10·4	0·0167	150
$n = 1·545$	19·7	0·250	9·36	0·0267	153
	32·2	0·434	8·05	0·0540	155
	58·9	0·707	6·56	0·107	158
	88·1	1·01	5·66	0·178	160
	161	1·53	4·40	0·348	163
Benzol	27·1	0·130	4·14	0·0314	145
$n = 1·501$	57·0	0·261	3·35	0·0780	155
	124	0·543	2·57	0·211	160
	231	0·914	2·06	0·442	163
	565	1·70	1·39	1·22	165
	1140	2·90	1·01	2.87	169
Äthylenbromid	19·9	0·120	5·16	0·0233	145
$n = 1·542$	40·6	0·228	4·18	0·0546	148
	87·8	0·424	3·35	0·127	155
	221	1·01	2·40	0·422	161
	340	1·66	2·11	0·787	164
Anisol	23·9	0·174	5·45	0·0319	150
$n = 1·515$	34·7	0·217	4·70	0·0462	153
	55·7	0·315	4·17	0·0755	156
	87,1	0·424	3·68	0·115	159
	162	0·717	2·91	0·246	162
	213	0·880	2·63	0·334	163
	353	1·567	2·16	0·726	165
Glykolätheracetat	176	0·098	1·79	0·0547	160
$n = 1·405$	340	0·185	1·46	0·127	164
	867	0·522	1·06	0·492	168
	1710	1·303	0·860	1·518	172
Essigester (0·75 mol.)	786	0·109	6·9	0·0158	165
$n = 1·373$	1850	0·239	5·6	0·0426	170

Tabelle 8. Spezifische Doppelbrechung des makromolekularen Styrols in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Brechungsindex des Lösungsmittels	Spezifische Doppelbrechung $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta \cdot G} \cdot 10^{-10}$
Essigester	1·373	0·1
Glykoätheracetat. . . .	1·405	2·5
Benzol	1·501	15
Anisol	1·515	12
Äthylenbromid	1·542	13
Tetralin	1·545	16
Acetylentetrabromid .	1·638	16

Eine naheliegende Erklärung, die den Befunden der Tabelle 7 besser gerecht wird, ist die, dass Einzelmoleküle mit Eigendoppelbrechung vorliegen, und dass diese Eigendoppelbrechung durch gewisse Lösungsmittel mehr oder weniger kompensiert werden kann. Dafür spricht die Tatsache, dass die apolaren Lösungsmittel, wie die Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate, ungefähr dieselbe spezifische Doppelbrechung verursachen, während mit zunehmender Polarität der Lösungsmittelmolekeln (Anisol → Glykolätheracetat → Essigester) die Doppelbrechungswerte kleiner werden. Vielleicht liegt eine gerichtete Adsorption der Lösungsmittelteilchen an den Makromolekülfäden vor, wodurch deren Eigendoppelbrechung teilweise kompensiert wird.

Aus den vorliegenden Ergebnissen geht jedoch mit Sicherheit hervor, dass die Teilchen des Polystyrols, seien es nun Einzelmoleküle oder Bündel, eine negative Eigendoppelbrechung aufweisen, also den kleineren Brechungsindex in ihrer Längsrichtung haben.

Diese Feststellung ist von Bedeutung, weil sie auf einen Zusammenhang zwischen Doppelbrechung und Konstitution hinweist (vgl. S. 269).

IV. Die Strömungsdoppelbrechung polymerhomologer[1]) Styrole.

Nach den eingehenden Viscositätsuntersuchungen STAUDINGERS unterscheiden sich polymerhomologe Stoffe darin sehr charakteristisch,

---

[1]) Der Begriff der polymerhomologen Reihen, den H. STAUDINGER, gestützt auf ein umfangreiches Versuchsmaterial an Polyoxymethylenen (Lieb. Ann. **474**, 145. 1929), Polystyrolen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2893. 1929) usw. einführte (Z. angew. Ch. **42**, 69. 1929) hat sich in der Literatur über organische Kolloide in kurzer Zeit allgemein eingeführt.

dass gleichkonzentrierte Lösungen ganz verschiedene Viscosität aufweisen[1]). Ein analoges Verhalten zeigt die Strömungsdoppelbrechung. Eine 0·5 mol. Lösung eines Styrols vom Molekulargewicht 4500 besitzt eine ausserordentlich kleine, kaum messbare Anisotropie, während die eines gleichkonzentrierten makromolekularen Styrols ausserordentlich stark ist. Die spezifischen Doppelbrechungen sind dagegen vom Polymerisationsgrad nur sehr wenig abhängig, was darauf zurückzuführen ist, dass die $n_\gamma - n_\alpha$-Werte mit steigendem Molekulargewicht in nahezu gleichem Mass zunehmen wie die Viscositäten (Tabelle 9 und 10, Fig. 14 und 15).

Tabelle 9. Spezifische Doppelbrechung von polymerhomologen Polystyrolen in Benzol.

Molekulargewicht	Spezifische Doppelbrechung
4500	9
200000	15

Tabelle 10. Spezifische Doppelbrechung von polymerhomologen Polystyrolen in Tetralin.

Molekulargewicht	Spezifische Doppelbrechung
35000	11
90000	14
200000	16

So steigt beim Anwachsen des Molekulargewichts auf das 30fache die spezifische Doppelbrechung in Benzol als Lösungsmittel nur um

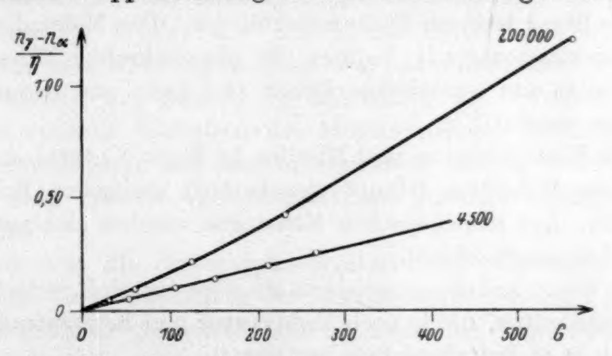


Fig. 14. $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$ von polymerhomologen Styrolen in Benzol.

etwa 50%. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Tetralinlösungen. Diese kleinen Unterschiede in der spezifischen Doppelbrechung von

[1]) Die ersten Beobachtungen dieser Art wurden schon im Jahre 1926 veröffentlicht (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3031. 1926).

Stoffen mit so verschiedenem Molekulargewicht sind nur durch die Annahme verständlich, dass das Bauprinzip der Lösungen ein ähnliches ist. Bei den niedermolekularen Vertretern der polymerhomologen Reihe liegen bestimmt Einzelmoleküle vor, und es sind demnach auch bei den makromolekularen Produkten solche anzunehmen.

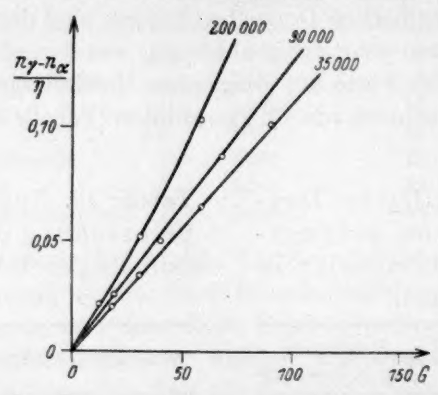


Fig. 15. $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{\eta}$ von polymerhomologen Styrolen in Tetralin.

V. Strömungsdoppelbrechung und Bau der Molekülkolloide.

Für den Bau der Kolloidteilchen der hier vorliegenden Lösungen gibt es drei Möglichkeiten[1]):

1. Es liegen isolierte Fadenmoleküle vor. Das Molekulargewicht, der Polymerisationsgrad, bedingt die physikalischen Eigenschaften wie Viscosität und osmotischen Druck und kann aus diesen Grössen erschlossen werden[2]).

2. Die Kolloidteilchen sind Micellen im Sinne Nägelis, d. h. starre Bündel von Molekülen (Hauptvalenzketten) geringeren Polymerisationsgrades. Aus physikalischen Messungen ergeben sich nur Micell-, keine Molekulargewichte[3]).

3. Es liegen lockere solvatisierte Micellen vor, d. h. Schwärme von Hauptvalenzketten, die je nach Temperatur und Konzentration mehr oder weniger in Einzelmoleküle zerfallen[4]).

---

[1]) Vgl. H. Kröpelin, Kautschuk-Zeitschrift **6**, 158. 1930. [2]) H. Staudinger, Über hochpolymere Verbindungen, I. bis XLII. Mitteilung. [3]) K. H. Meyer und H. Mark in ihren ersten Arbeiten über Celluose usw. (Z. angew. Ch. **41**, 935. 1928. Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593, 1932, 1936, 1939. 1928. Naturw. **16**, 892. 1928. Z. angew. Ch. **42**, 76. 1929. Bioch. Z. **208**, 1. 1929). [4]) Neuere Arbeiten von K. H. Meyer und H. Mark, soweit sie sich nicht der unter 1 gekennzeichneten Auffassung angeschlossen haben (z. B. Koll. Z. **49**, 135. 1929).

Die optischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit tragen auch zur Klärung *dieses* Problems bei. Die Konstanz der spezifischen Doppelbrechung eines Stoffes bei ganz verschiedenen Konzentrationen macht das Vorhandensein von konzentrationsvariablen Schwärmen sehr unwahrscheinlich. Lockere Schwärme mit beliebig gelagerten Teilchen dürften überhaupt keine Anisotropie ergeben, und bei gerichteter Schwarmbildung könnte die spezifische Doppelbrechung bei verschiedener Konzentration nicht konstant bleiben, denn je grösser die gerichteten Schwärme werden, um so leichter müssten sie sich richten lassen, weil der desorientierende Einfluss der Molekularbewegung immer geringer wird. Bei gleicher mechanischer Beanspruchung (S. 276) einer verdünnten und einer konzentrierten Lösung müsste demnach die konzentriertere stärker doppelbrechend sein.

Dagegen lässt sich sowohl unter der Annahme von starren Einzelmolekülen als auch von konzentrationsunabhängigen Micellen die Konstanz der spezifischen Doppelbrechung leicht verstehen.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten lässt sich auf Grund des optischen Verhaltens bei polymerhomologen Stoffen eine Entscheidung treffen. Das niedermolekulare Styrol vom Molekulargewicht 4500, bei dem keine Micellbildung anzunehmen ist, hat nahezu dieselbe spezifische Doppelbrechung wie das makromolekulare Produkt. Dies ist nur verständlich, wenn beide Lösungen dasselbe Bauprinzip besitzen.

Demnach ist es die Annahme isolierter Einzelmoleküle, die mit dem optischen Verhalten dieser Art kolloider Systeme am besten in Einklang zu bringen ist.

Das optische Verhalten der Molekülkolloide bestätigt also die von H. Staudinger seit langem vertretene und in neuerer Zeit auf Grund eines grossen Versuchsmaterials gestützte Auffassung über deren Bau.

Auch was die Strömungsdoppelbrechung anbelangt, lässt sich sagen, dass die Untersuchung der makromolekularen Stoffe allein keine sicheren Schlüsse gestattet. Nur an Hand der Erscheinungen einer ganzen polymerhomologen Reihe ergibt sich die Möglichkeit, den Bau einer hochmolekularen Substanz aufzuklären.

Zusammenfassung.

1. In der vorstehenden Abhandlung wird gezeigt, dass zahlreiche polymere organische Stoffe, die nach den Untersuchungen Staudingers aus Fadenmolekülen bestehen, Lösungen mit beträchtlicher

Strömungsdoppelbrechung ergeben. Dadurch ist die längliche Gestalt der Teilchen solcher Lösungen sicher nachgewiesen.

2. Die Stärke der Strömungsanisotropie einer Substanz ist von deren Konzentration und dem Geschwindigkeitsgefälle abhängig, und zwar so, dass die spezifische Doppelbrechung $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta}$ eine konstante, für jede Substanz charakteristische Grösse darstellt.

3. Die Kolloidteilchen dieser Systeme zeigen teils positive, teils negative Eigendoppelbrechung in bezug auf ihre Längsrichtung, und es gelingt, den optischen Charakter der einzelnen polymeren Stoffe durch ihre chemische Konstitution zu erklären.

4. Das Verhalten der Strömungsdoppelbrechung bei Variation der Konzentration sowie innerhalb einer polymerhomologen Reihe weist darauf hin, dass isolierte Einzelmoleküle vorliegen, während sich aus dem optischen Verhalten für die Existenz von Micellen keine Anhaltspunkte ergeben.

Calorimetrische Bestimmungen von Adsorptionswärmen.

Adsorption von Schwefeldioxyd an Holzkohle.

Von

A. Magnus, H. Giebenhain und **H. Velde.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 30.)

Die Wärmetönung der Adsorption von Schwefeldioxyd an Holzkohle wird integral und differential von 0·05 bis 69 mg auf 1 g Kohle unmittelbar gemessen. Die Kurven zeigen einen zunächst sehr steilen, dann immer flacher werdenden regelmässigen Abfall. Die Unstimmigkeiten zwischen den zwei gefundenen Kurven lassen sich aus der Zerklüftung der Kohle erklären.

In einer grösseren Messungsserie von Polanyi und seinen Mitarbeitern[1]) findet sich eine Untersuchung von Polanyi und Welke über die Adsorption von Schwefeldioxyd an Holzkohle. Die Messungen umfassen zwei Adsorptionsisothermen bei 0° und 5° C im Gebiet kleiner adsorbierter Mengen, nämlich von 0·3 bis 18 mg SO_2 auf 1 g Kohle. Sowohl die Isothermen wie die daraus berechnete Kurve der differentialen Adsorptionswärmen zeigen einen sehr sonderbaren, bisher wohl noch nicht beobachteten Verlauf. Die Isothermen weisen nämlich zwei Wendepunkte, die molaren Adsorptionswärmen ein Minimum von etwa 6500 cal mit nachherigem Wiederanstieg auf über 10000 cal auf. Da ein solcher Verlauf theoretisch von grösstem Interesse ist, schien es uns wichtig, seine Realität durch neue Messungen nochmals zu prüfen; denn bei den schwierigen Messungen so geringer adsorbierter Mengen und der ausserordentlich niedrigen Gleichgewichtsdrucke sind immer gewisse Fehlermöglichkeiten vorhanden. Zu einer schnellen vorläufigen Orientierung schien eine calorimetrische Messung der Adsorptionswärmen mit unserem für kleinste adsorbierte Gasmengen konstruierten Calorimeter[2]) besonders geeignet zu sein. Es mag zunächst überraschend erscheinen, dass man bei Schwefeldioxyd durch calorimetrische Messungen bis in ein Gebiet noch kleinerer adsorbierter

---

[1]) F. Goldmann und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. **132**, 321. 1928. M. Polanyi und K. Welke, Z. physikal. Ch. **132**, 371. 1928. W. Heyne und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. **132**, 384. 1928. [2]) A. Magnus und H. Giebenhain, Z. physikal. Ch. **143**, 265. 1929.

Mengen vordringen kann, als durch unmittelbare Aufnahme der Isothermen, aber folgende einfache Überlegung lässt dies erkennen:

Wenn man von einem schon geringen Ausgangsdruck (etwa 1 mm) aus einem kleinen Volumen heraus Schwefeldioxyd adsorbieren lässt, wird der Enddruck so klein, dass er sich der Messbarkeit nach der üblichen Methode entzieht. Man kann daher ohne merkbaren Fehler die ganze Gasmenge als adsorbiert ansehen. Während also der Gleichgewichtsdruck, der zur Aufnahme einer Isotherme bekannt sein muss, nicht zu ermitteln ist, lässt sich der verhältnismässig grosse calorimetrische Effekt mit ziemlicher Genauigkeit ($\pm 2\%$) messen. Die untere Grenze dieses Messverfahrens ist somit nur durch die Empfindlichkeit des Calorimeters und nicht durch den Gleichgewichtsdruck bedingt. Wegen der besonders grossen Empfindlichkeit unseres Calorimeters ist es gelungen, die Adsorptionswärme noch bei einer adsorbierten Menge von nur 13·45 Mikromolen oder 0·858 mg Schwefeldioxyd an 15·75 g Kokosnusskohle, das sind 0·0545 mg Gas auf 1 g Kohle, zu messen. Die Methode liess sich übrigens auch für mehr als die 1000fache Gasmenge noch in der gleichen Weise verwenden, da der nicht adsorbierte Gasrest weniger als 0·1% der Gesamtmenge betrug. Die Kohle war die schon früher (loc. cit.) benutzte, sorgfältig gereinigte Kokosnusskohle, die bei Kohlendioxyd im Gebiet kleinster adsorbierter Mengen konstante Adsorptionswärmen gegeben hatte, also sicher frei von störenden Verunreinigungen war.

Zunächst wurde eine Kurve der integralen Adsorptionswärmen bei 0° C aufgenommen, indem nach jedem Versuch entgast und dann wieder eine andere Gasmenge zugelassen wurde. Die Messungsergebnisse zeigt Tabelle 1.

In der ersten Spalte stehen die Nummern der Versuche, die nach steigenden adsorbierten Mengen (Spalte 2) geordnet sind. Diese sind in Mikromole (10^{-6} Mole), adsorbiert an der gesamten Kohlemenge von 15·75 g, angegeben. Die dritte Spalte enthält den gemessenen Wärmeeffekt q in gcal, aus dem durch Division mit der adsorbierten Menge A die molare integrale Adsorptionswärme $Q_{i\,(\mathrm{beob})}$ in Spalte 4 gewonnen wird. Unter $Q_{i\,(\mathrm{ber})}$ stehen die durch Ausgleich zu einer glatten Kurve erhaltenen Werte und unter $\varDelta$ die Differenzen $= Q_{i\,(\mathrm{beob})} - Q_{i\,(\mathrm{ber})}$, aus denen sich ein mittlerer Beobachtungsfehler von 182 cal ergibt. Der Ausgleich wurde unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die adsorbierten Gasmengen im allgemeinen mit etwa der gleichen prozentigen Genauigkeit gemessen werden konnten, in

Tabelle 1.

Nr.	$10^6 A$	q	Q_i (beob)	Q_i (ber)	Δ
5	13·45	0·2277	16920	16717	+ 203
7	16·98	0·2821	16610	16357	+ 253
6	18·07	0·2925	16190	16265	− 75
4	20·66	0·3328	16111	16074	+ 37
3	30·69	0·4841	15775	15550	+ 225
2	45·05	0·6830	15160	15101	+ 59
9	68·07	0·9833	14440	14674	− 234
1	85·94	1·2370	14400	14462	− 62
10	99·75	1·4517	14550	14351	+ 199
8	106·80	1·5495	14510	14274	+ 236
11	131·50	1·8554	14100	14108	− 8
12	211·94	2·9332	13840	13764	+ 76
13	334·1	4·5405	13591	13476	+ 115
20	574·9	7·5626	13160	13175	− 15
14	883·5	11·421	12927	12957	− 30
15	1262·5	15·971	12650	12784	− 134
16	2569·8	31·201	12141	12441	− 300
17	6616	78·25	11827	11937	− 110
19	11788	134·78	11434	11566	− 132
18	17002	188·26	11073	11295	− 222

der Weise durchgeführt, dass Q_i als Funktion vom Logarithmus der adsorbierten Menge bestimmt wurde, und zwar wurden 10^{-5} Mole = 10 Mikromole als Einheit gewählt. Für die ausgeglichene Kurve wurde folgende vierkonstantige Gleichung gefunden:

$$Q_i = 17\,214 - 4023 \log (10^5 A) + 1345 \log^2 (10^5 A) - 206{\cdot}4 \log^3 (10^5 A). \quad (1)$$

Das erste Glied der rechten Seite ist der Wert der Adsorptionswärme für $10^5 A = 1$, also für 10 Mikromole. Diese aus dem Messgebiet heraus durch Extrapolation gewonnene Zahl ist selbstverständlich eine reine Rechengrösse ohne reale Bedeutung.

Der hier vorgenommene Ausgleich der beobachteten Werte war deswegen erforderlich, weil er den bequemsten Weg eröffnete, die differentiale Adsorptionswärme Q_d aus der integralen Q_i zu berechnen. Ist nämlich Q_i und damit auch $q = A Q_i$ als Funktion von A bekannt, so erhält man

$$Q_d = \frac{dq}{dA} = Q_i + A \frac{dQ_i}{dA}. \quad (2)$$

Aus Gleichung (1) folgt hiernach:

$$Q_d = Q_i + 0{\cdot}4343\left(-4023 + 2690 \log (10^5 A) - 619{\cdot}2 \log^2 (10^5 A)\right). \quad (3)$$

Das im Messgebiet stets negative Vorzeichen des Klammerausdrucks hat zur Folge, dass überall $Q_d < Q_i$. In Fig. 1 sind die Kurven für Q_i (ausgezogen) und Q_d (gestrichelt) als Funktion von

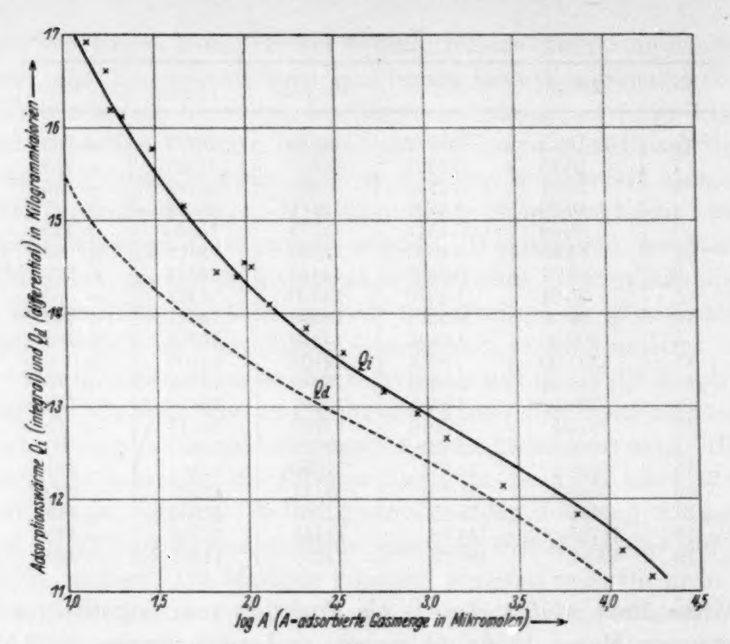

Adsorptionswärme Q_i (integral) und Q_d (differential) in Kilogrammkalorien →
Q_i
Q_d
log A (A=adsorbierte Gasmenge in Mikromolen) →

Fig. 1.

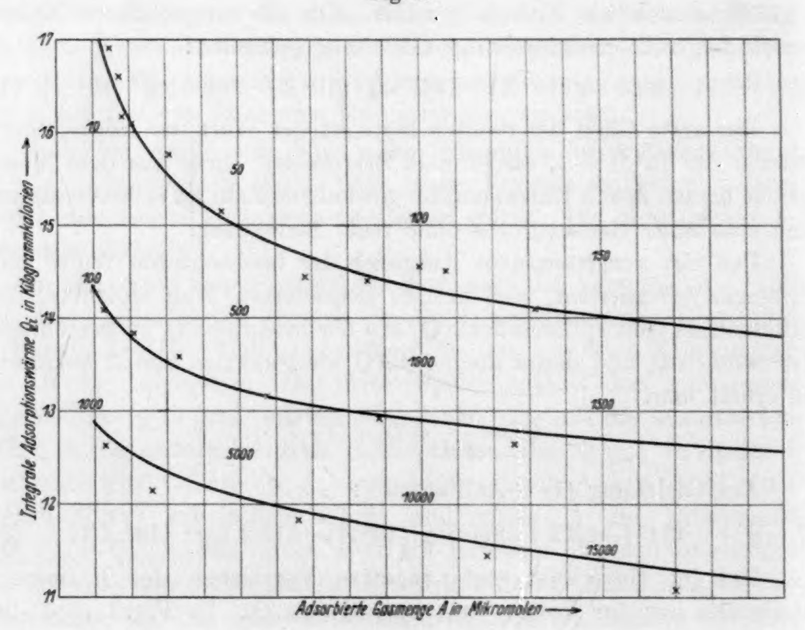

Integrale Adsorptionswärme Q_i in Kilogrammkalorien →
Adsorbierte Gasmenge A in Mikromolen →

Fig. 2.

log $(10^6 A)$ eingetragen. Die Beobachtungen sind durch Kreuze markiert. Ferner ist in Fig. 2 Q_i als Funktion von $10^6 A$ dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung des Verlaufs wurden drei verschiedene Abszissenmassstäbe benutzt, die im Verhältnis 1:10:100 stehen. Man sieht, dass die Kurve mit steigender adsorbierter Menge immer flacher wird, aber innerhalb des Messgebiets regelmässig weiter abfällt.

Zur Kontrolle der Messungen schien es wünschenswert zu sein, durch Zugabe kleiner Gasmengen von etwa je 30 Mikromole an die schon mehr oder weniger beladene Kohle einzelne nahezu differentiale Werte nochmals für sich zu bestimmen. Wie notwendig dieses Verfahren war, zeigen die Ergebnisse, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

Nr.	$10^6 A$	Q_d (beob)	Q_d (ber)	Δ
3	75·0	15096	14917	+179
4	106·1	14765	14587	+179
9	129·9	14482	14417	+ 65
10	162·0	14201	14284	− 83
5	249·4	13689	13911	−222
6	279·7	13634	13810	−176
11	353·3	13617	13693	− 76
7	433·0	13265	13537	−272
12	514·5	13449	13427	+ 22
8	581·3	13288	13346	− 58
1	614·3	13666	13309	+357
13	670·2	13517	13253	+264
2	692·1	13185	13232	− 47
14	821·7	12908	13116	−208
15	1056·1	13203	12947	+256
20	1581·0	12608	12657	− 49
16	2131·6	12020	12422	−402
21	3146·7	12041	12088	− 47
17	4283	11938	11780	+158
22	6405	11483	11332	+151
18	9002	11018	10898	+120
23	13177	10577	10338	+239
19	18355	9468	9786	−318

In Tabelle 2 steht in der zweiten Spalte der Mittelwert der adsorbierten Mengen vor und nach dem Versuch. Die Bedeutung der übrigen Angaben ergibt sich aus den Erläuterungen zu Tabelle 1. Auch die neue Kurve wurde für Q_d als Funktion von log $(10^5 A)$ ausgeglichen. Die Gleichung der Kurve lautet:

$$Q_d = 17\,929 - 4843 \log(10^5 A) + 1923 \log^2(10^5 A) - 3688 \log^3(10^5 A). \quad (4)$$

Der mittlere Fehler zwischen Beobachtung und Berechnung betrug 235 cal, also etwas mehr als vorher, was wegen des kleineren durchschnittlichen Wärmeeffekts zu erwarten war.

Es erscheint auffällig, dass die gefundenen Zahlen viel grösser sind als die aus Q_i berechneten, ja dass sie im ersten Teil der Kurve sogar die von Q_i selber übertreffen. Da zufällige Messfehler nicht die Ursache sein können, muss es sich um eine systematische Abweichung handeln. Zur Erleichterung des Verständnisses ist die beobachtete Kurve von Q_d (ausgezogen) zusammen mit der aus Q_i (gestrichelt)

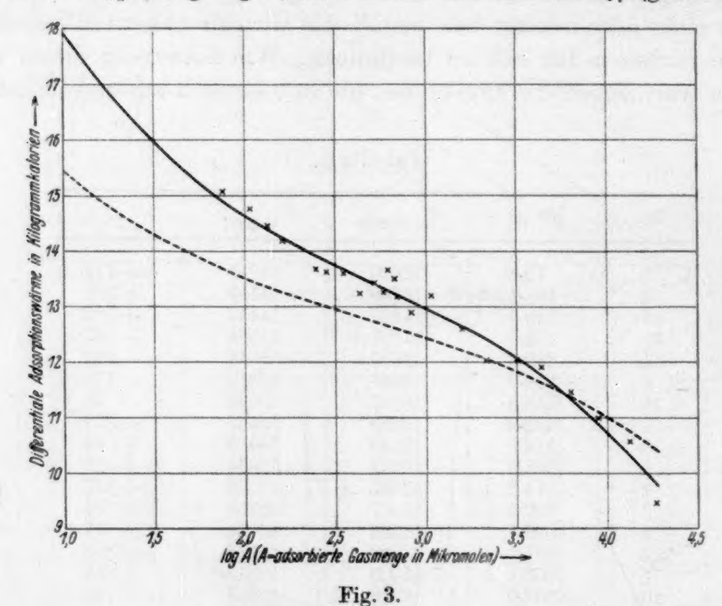


Fig. 3.

berechneten in Fig. 3 graphisch dargestellt. Man erkennt, dass die anfänglich sehr grossen Unterschiede mit steigender adsorbierter Menge allmählich kleiner werden, so dass die Kurven nach der Adsorption von etwa 2000 Mikromole [log $(10^6 A) > 3{\cdot}3$] nahezu innerhalb der Versuchsfehler zusammenfallen. Dagegen sind die integral gemessenen Werte bei kleinen adsorbierten Mengen offenbar erheblich zu klein.

Nun geht gerade aus der eingangs zitierten Arbeit von Polanyi und Welke hervor, dass die Gleichgewichtseinstellung bei der Adsorption von Schwefeldioxyd sehr lange dauert, aber verhältnismässig schnell wieder eintritt, wenn man nach einer z. B. durch eine mässige Temperaturerhöhung hervorgerufenen Störung des völlig eingestellten

Gleichgewichts die alten Versuchsbedingungen wieder herstellt. Die einzige mögliche Deutung für diese Tatsachen scheint folgende zu sein:

Das zu der entgasten Kohle zugelassene Gas wird zunächst nur an den leicht zugänglichen Oberflächenteilen adsorbiert, wobei der Gasdruck im Aussenraum schon auf einen sehr kleinen Betrag herabgehen kann. Dann erst erfolgt allmählich eine Ausbreitung auf die ganze Oberfläche der stark zerklüfteten, von engen Röhren und Spalten durchsetzten Kohle[1]). Geht diese Ausbreitung ausschliesslich oder vorwiegend durch den Gasraum vor sich, wobei die in die Kapillarräume eindringenden und verbleibenden Molekeln durch Desorption von der leichtzugänglichen Fläche dem Aussenraum zum Teil wieder ersetzt wird, so muss die Ausbreitung um so längere Zeit beanspruchen, je niedriger der Gasdruck ist, d. h. je weniger Molekeln in der Sekunde in die Kapillarräume einzudringen vermögen. Misst man also die integrale Adsorptionswärme bei der Aufnahme geringer Gasmengen, so wird man nach Beendigung des etwa $^1/_2$ Stunde dauernden Versuchs noch keine Gleichgewichtseinstellung erhalten haben; vielmehr wird das adsorbierte Gas noch vorzugsweise auf der leichtzugänglichen Kohleoberfläche sitzen, während die Konzentration in den Kapillarräumen erheblich geringer ist. Bei Verwendung grosser Gasmengen wird dagegen zur Zeit der Beendigung des Versuchs schon Konzentrationsausgleich eingetreten sein, wie daraus auch experimentell hervorgeht, dass über den Versuch hinaus fortgesetzte Druckbeobachtungen keine nennenswerten Änderungen mehr bemerken liessen. Richtige Werte für die Adsorptionswärme sind daher nur für grosse adsobierte Mengen zu erwarten, aber nicht bei Verwendung kleiner Gasmengen, weniger deswegen, weil noch eine Spur Gas aus den kleinen Resten im Aussenraum an die Kohle gebunden wird, als wegen der starken Veränderlichkeit der Adsorptionswärme im Gebiet kleiner adsorbierter Mengen. Denn gerade die experimentell sichergestellte Konzentrationsabhängigkeit der Adsorptionswärme, die in Fig. 2 besonders deutlich zutage tritt, lässt für eine durch Ausbreitung des Gases hervorgerufene Konzentrationsverminderung selbst bei konstantem Aussendruck einen merklichen Wärmeeffekt erwarten, analog dem, der auftreten müsste, wenn man zu einer adsorptiv be-

[1]) O. Ruff hat sich so ausgiebig mit der Frage der Struktur der aktiven Kohlen befasst, dass sich ein näheres Eingehen hierauf erübrigt. Vgl. z. B. O. Ruff und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. 38, 1164. 1925. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 411 bis 426. 1927.

ladenen Kohle frisch entgaste hinzufügt. Man kann sich die Sache etwa folgendermassen vorstellen: Das Gas wird bei der Adsorption zunächst auf eine verhältnismässig kleine, nämlich nur die leicht zugängliche Fläche zusammengedrängt. Der hierbei auftretende primäre Wärmeeffekt ist gegeben durch die Adsorptionswärme, die der tatsächlich erzielten Besetzung auf je 1 cm^2 der leicht zugänglichen Fläche entspricht. Durch Ausbreitung des Gases in die Kapillarräume hinein wird die Konzentration auf der leicht zugänglichen Fläche vermindert, während die schwerer erreichbaren Teile gleichfalls, und zwar schliesslich in derselben Konzentration besetzt werden. Jetzt ist immer noch praktisch dieselbe Menge adsorbiert, weil sich die sehr kleine Konzentration im Gasraum nicht mehr nennenswert ändern kann. Die Flächenkonzentration des adsorbierten Gases ist aber kleiner geworden. Dieser geringeren Konzentration entsprechend hätte die Adsorptionswärme, wenn gleich die richtige Verteilung stattgefunden hätte, grösser sein müssen. Es erfolgt daher zweifellos nach dem Versuch noch eine nicht miterfasste Wärmeabgabe, d. h. die gemessenen Werte sind in Wirklichkeit zu klein. Diese ganze Betrachtungsweise basiert allein auf den experimentell festgestellten Tatsachen, ohne dass eine bestimmte der verschiedenen Adsorptionstheorien benutzt zu werden braucht. Es ist also völlig gleichgültig, ob man Stellen verschiedenen Adsorptionspotentials auf der Fläche annimmt und die Ausbreitung als ein Wandern von Stellen niederen Potentials auf der leicht zugänglichen Fläche zu solchen höheren Potentials in den Kapillaren ansieht, oder ob man auf die Annahme derartiger Stellen verzichtet und den ganzen Vorgang als einen Joule-Thomson-Effekt negativen Vorzeichens, d. h. als Arbeitsleistung zwischen den als gleich gerichtete Dipole einander abstossenden Gasmolekülen deutet, wie in früheren Arbeiten mit gutem Erfolg versucht worden ist[1]).

Es kann danach gar kein Zweifel bestehen, dass ein solcher Ausbreitungseffekt für die starke Diskrepanz zwischen den zwei Messungsserien im Gebiet kleiner adsorbierter Mengen verantwortlich zu machen ist. Ja man wird sogar zu dem Schluss geführt, dass die durch Zugabe von je 30 Mikromolen Gas erzielten differentialen Adsorptionswärmen im Gebiet des steilen Kurvenabfalls immer noch erheblich zu klein

---

[1]) A. Magnus und W. Kälberer, Z. anorg. Ch. **164**, 361. 1927. A. Magnus, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 428. 1929.

sein müssen, weil erstens die zugelassenen Gasmengen verglichen mit den schon adsorbierten nicht entfernt als differential angesehen werden können, und zweitens gerade diese Messungen durch unvollkommene Ausbreitung des Gases verfälscht werden. Dagegen spielen gegenüber 2000 adsorbierten Mikromolen weitere 30 Mikromole nur eine ganz untergeordnete Rolle, so dass solche Messungen als ziemlich richtig anzusehen sind. Die befriedigende Übereinstimmung mit den aus der integralen Kurve berechneten differentialen Werten zeigt, dass auch diese Kurve in den genannten Gebieten wegen des ziemlich grossen Druckes im Aussenraum richtig gefunden wurde.

Aus den zwei völlig unabhängig voneinander gefundenen Messreihen ist also der Schluss erlaubt, dass die Ergebnisse für adsorbierte Mengen über 2000 Mikromole an der gesamten Kohle oder etwa 8 mg Gas an 1 g Kohle auf ungefähr 2% richtig sind; mit abnehmender Gasmenge tritt aber ein systematischer Fehler in dem Sinne auf, dass die gefundenen Wärmetönungen, je weniger adsorbiert wurde, um so stärker den richtigen Wert unterschreiten. Fehlerfreie Messungen könnten daher nur zu noch steileren Kurven oberhalb der beobachteten führen.

Das von Polanyi und Welke aus ihren Isothermen abgeleitete Minimum der Adsorptionswärme wurde auch nicht andeutungsweise gefunden und ist unter Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten mit unseren Versuchen nicht vereinbar. Ob die Ursache der Diskrepanz in der Verwendung einer anderen Kohlesorte unsererseits oder in dem verschiedenen Reinheitsgrad der Kohle zu suchen ist, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden; keinesfalls kann es sich aber bei der von Polanyi und Welke behaupteten Kurvenform um eine für die Adsorption von Schwefeldioxyd an Holzkohle allgemein zutreffende Erscheinung handeln.

Zusammenfassung.

1. Die Wärmetönung der Adsorption von Schwefeldioxyd wurde zunächst integral für das Gebiet von 13 bis 17000 Mikromolen an 15·75 g Kohle (0·05 bis 68 mg Gas an 1 g Kohle) calorimetrisch gemessen. Mit steigender adsorbierter Menge wurde eine regelmässig verlangsamte Abnahme der molaren Adsorptionswärme gefunden.

2. Nahezu differentiale Adsorptionswärmen wurden durch Zulass von je 30 Mikromolen (0·12 mg auf 1 g Kohle) zu der schon mehr oder weniger beladenen Kohle gewonnen. Die so gefundene Kurve stimmt

mit der aus der integralen berechneten nur oberhalb einer adsorbierten Gesamtmenge von mehr als 2000 Mikromolen (8 mg Gas auf 1 g Kohle) innerhalb der Versuchsfehler überein.

3. Eine verhältnismässig einfache Deutung der Diskrepanz zwischen den zwei gefundenen Messreihen lässt wenigstens qualitative Schlüsse auf den wahren Verlauf der Adsorptionswärme zu.

Dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Vereinigung von Freunden und Förderern der Universität Frankfurt a. M., deren Hilfe uns die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat, sind wir zu grossem Dank verpflichtet.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Adsorptionsbeeinflussung, Aktivität und Solvatation in Salzlösungen.

Von

P. P. Kosakewitsch und N. A. Ismailow.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 7. 30.)

Die Adsorption an Kohle von Phenol aus wässerigen Lösungen und von Benzoesäure aus CH_3OH und C_2H_5OH wird durch Alkalihalogenide verstärkt. Die Salze wirken dabei nur in dem Sinne, dass sie die Aktivität des zu adsorbierenden Stoffes erhöhen; die relative Aktivität des letzteren lässt sich also aus Adsorptionsmessungen berechnen. Wird die Neutralsalzwirkung auf Solvatation zurückgeführt, so erhält man aus Adsorptionsmessungen Zahlen, welche mit den (auch an anderen Stoffen) aus der Löslichkeitsbeeinflussung berechneten Werten in guter Übereinstimmung sind.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit wurde vorgenommen, um den Einfluss von Neutralsalzen auf die Adsorption von gut adsorbierbaren Stoffen, vorwiegend Nichtelektrolyten, durch aktive Kohle näher zu untersuchen; die erzielten Resultate sollten dann mit der Löslichkeitsbeeinflussung und Oberflächenspannung in Zusammenhang gebracht werden.

Die durch die Neutralsalze hervorgerufene Adsorptionsverstärkung von kapillaraktiven Stoffen an der Trennungsfläche Lösung—Luft wurde, besonders in neuerer Zeit, schon öfters studiert[1]), doch wurde dabei die Adsorption immer mit Hilfe der Gibbsschen Gleichung berechnet. Da wir nun den Einfluss der Salze auf die Adsorption unmittelbar messen wollten, so haben wir zunächst die Trennungsfläche fest—flüssig gewählt. Als der grössere Teil unserer Versuche schon beendet war, wurde uns die Arbeit von G. Wiegner, Magasanik und Virtanen[2]), welche sich mit derselben Frage beschäftigt haben, bekannt. Für unsere Berechnungen haben wir auch die Resultate dieser Autoren benutzt.

---

[1]) W. Seith, Z. physikal. Ch. **117**, 257. 1925. A. K. Goard und E. K. Rideal, J. chem. Soc. London **127**, 1668. 1925. H. Freundlich und A. Schnell, Z. physikal. Ch. **133**, 151. 1928. Sven Palitzsch, Z. physikal. Ch. **147**, 51. 1930. [2]) G. Wiegner, Magasanik und Virtanen, Koll. Z. **28**, 51. 1921.

Versuchsmethodik.

Da zunächst die Salzwirkung in „normalen“ Fällen untersucht werden sollte, d. h. in Abwesenheit einer Wechselwirkung zwischen Salz und Nichtelektrolyt, und da uns nur die gewöhnlichsten Mittel der quantitativen Analyse zur Verfügung standen, so haben wir schliesslich für wässerige Lösungen Phenol und Anilin, für alkoholische Lösungen Benzoesäure genommen. Phenol war noch dadurch interessant, dass gerade an diesem Stoff mehrere Messungen der Kapillaraktivität und Löslichkeit in Salzlösungen ausgeführt wurden. Von den Salzen wurden *LiCl*, *NaCl*, *KCl*, *LiBr*, *NaBr* und *KBr* untersucht. Jodide konnten nicht benutzt werden, da sie in Gegenwart aktiver Kohle Jod ausscheiden. Die Salze sowie die Benzoesäure waren genügend rein; Phenol wurde durch Ausfrieren gereinigt, Anilin im Vakuum destilliert. Methyl- und Äthylalkohol wurden wie üblich gereinigt und getrocknet, die aktive Kohle (des Kriegsmedikamenten Komittees in Prag) wurde längere Zeit über konzentrierter Schwefelsäure entwässert.

Zu den Versuchen wurden jedesmal 100 cm^3 der Lösung mit bestimmtem Salz- und Nichtelektrolytgehalt verwendet. Nach $^1/_2$stündigem mechanischem Schütteln wurden die Versuchskolben in den Thermostaten (25°) gebracht und 18 bis 20 Stunden lang stehen gelassen. Darauf folgte die Analyse. Anilin und Phenol wurden durch Bromieren nach Koppeschar[1]), die Benzoesäure acidimetrisch bestimmt, wobei die CO_2-Menge, welche aus der Kohle in die Lösung übertrat, in Betracht gezogen wurde. Es wurden zu diesem Zweck blinde Versuche (also ohne Benzoesäure) mit reinem Alkohol und alkoholischen Salzlösungen ausgeführt und die in die Lösung übergegangene Kohlensäure titrimetrisch bestimmt.

Dass in 18 bis 20 Stunden wirklich der Gleichgewichtszustand erreicht wird, ist aus folgendem Beispiel ersichtlich: Nach Ablauf von 2 Stunden vom Beginn des Schüttelns fanden wir in einer der Lösungen 9·78 Millimol C_6H_5OH pro 100 cm^3 Lösung. Die andere (zweimal konzentriertere) Lösung, welche gleichzeitig mit der ersteren gestellt wurde, wurde nach 2 Stunden um das Doppelte verdünnt und auf 1 Stunde in den Schüttelapparat gestellt. Es wurde in diesem Versuch 9·54 Millimol C_6H_5OH pro 100 cm^3 gefunden. Zwei andere in derselben Weise ausgeführte Versuche, welche nach 16 Stunden analysiert wurden, ergaben folgende Resultate: Beim Versuch ohne Verdünnung 9·57 Millimol, mit nachheriger Verdünnung 9·52 Millimol. Hieraus folgt, dass 16 Stunden praktisch für die Herstellung des Gleichgewichts genügen.

---

[1]) Koppeschar, Z. analyt. Ch. **15**, 233. 1876.

Adsorption von Anilin aus wässerigen Salzlösungen.

In der Tabelle 1 sind alle Angaben über die Adsorption des Anilins durch die Kohle zusammengefasst, und zwar nach 48stündigem Stehen bei 11° bis 12° in der Form der K- und $\frac{1}{n}$-Werte aus der bekannten Gleichung $\frac{x}{m} = Kc^{\frac{1}{n}}$. Die Anilinkonzentrationen sind in Millimol pro 100 cm³ Lösung, die der Salze in Grammol pro Liter berechnet. Graphisch sind diese Daten auf Fig. 1 (niedere Kurvengruppe) dargestellt.

Tabelle 1. Adsorption von $C_6H_5NH_2$ aus Salzlösungen.
Kohle = 2 g. $v = 100$ cm³. $t = 11{\cdot}5°$. Versuchsdauer = 48 Stunden.

Salz	K	$\frac{1}{n}$
Ohne Salz	0·142	0·484
3 norm. $NaCl$ . .	0·155	0·642
5 norm. $NaCl$ . .	0·157	0·784
3 norm. KCl . . .	0·155	0·572

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, erhöhen die Salze die Adsorption des $C_6H_5NH_2$, wobei hauptsächlich die Potenz $\frac{1}{n}$ wächst, der Koeffizient K jedoch ändert sich wenig. G. Wiegner und Mitarbeiter haben für Fettsäuren das umgekehrte Verhältnis gefunden: das Anwachsen der K-Werte und die Konstanz des $\frac{1}{n}$.

Indem wir den Einfluss der Salze auf die Adsorbierbarkeit des $C_6H_5NH_2$ mit dem Einfluss derselben auf die anderen Eigenschaften der wässerigen Anilinlösungen verglichen, gelangten wir zu der Vermutung, dass das Adsorptionsgleichgewicht in diesen Versuchen (im Gegensatz zu den Versuchen mit Phenol und Benzoesäure) nicht erreicht wurde. Dies konnte in der Tat durch direkten Versuch bestätigt werden. In der Tabelle 2 sind die Zahlen, welche die Veränderungen im System $C_6H_5NH_2$—H_2O—Kohle im Verlauf von 10 Tagen charakterisieren, zusammengestellt.

Tabelle 2. Adsorption von $C_6H_5NH_2$ bei verschiedener Versuchsdauer. Kohle = 2 g. $v = 100$ cm³. $t = 11°$ bis 12°.

Versuchsdauer	K	$\frac{1}{n}$
48 Stunden . . .	0·142	0·484
7 Tage	0·183	0·465
10 Tage	0·194	0·460

Die Neutralsalze üben bei jeder Versuchsdauer ungefähr den gleichen Einfluss aus, wie man dies aus den Tabellen 1 und 3 ersehen kann. Aus den Tabellen 1 und 3 ergibt sich noch, dass die Salze nach abnehmender Wirkung in die Reihe $NaCl > KCl > NaBr > NH_4Cl$ geordnet werden können.

Tabelle 3. Adsorption von $C_6H_5NH_2$ aus Salzlösungen.
Kohle = 2 g. $v = 100$ cm³. $t = 11°$ bis 12°. Versuchsdauer = 7 Tage.

Salz	K	$\frac{1}{n}$
Ohne Salz	0·183	0·465
3 norm. $NaCl$ . .	0·232	0·580
3 norm. KCl . . .	0·188	0·604
3 norm. NH_4Cl .	0·164	0·478
3 norm. $NaBr$ . .	0·194	0·521

Es liegt wohl die Annahme nahe, dass bei Anilin nicht Adsorption, sondern vielmehr die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion (z. B. die Oxydation des Anilins an der Kohlenoberfläche) gemessen wurde. Die Neutralsalzwirkung ist aber auch in diesem Falle ungefähr von der gleichen Grössenordnung, wie bei der Messung des Gleichgewichtszustands an Phenol und Benzoesäure.

Adsorption von Phenol aus wässerigen Salzlösungen.

Die Versuchsresultate sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. In der Tabelle 4 bedeutet c_0 die Anfangskonzentration des

Tabelle 4. Adsorption von C_6H_5OH aus Salzlösungen.
Kohle = 2 g. $v = 100$ cm³. $t = 25°$.

Salz	d_4^{25}	c_0	e_1	$\frac{x}{m}$	Salz	d_4^{25}	c_0	e_1	$\frac{x}{m}$
Ohne Salz	0·997	50·87	42·58	4·15	norm. $NaBr$	1·075	48·54	41·94	5·10
	0·997	40·70	33·17	3·76		1·075	36·41	32·86	4·42
	0·997	26·15	19·60	3·27		1·075	24·27	18·63	3·72
	0·997	25·43	19·16	3·14		1·075	12·17	7·52	2·76
	0·997	13·07	8·09	2·49		1·075	4·85	3·02	2·14
	0·997	11·19	6·91	2·14		1·075	2·43	0·20	1·20
	0·997	6·54	2·82	1·86	norm. KBr	1·084	31·42	24·07	3·67
	0·997	5·09	1·82	1·63		1·084	23·56	16·88	3·34
	0·997	2·54	0·30	1·18		1·084	15·71	10·13	2·79
norm. $NaCl$	1·038	52·14	41·94	5·10		1·084	7·85	3·63	2·11
	1·038	41·77	32·86	4·42		1·084	3·14	0·56	1·29
	1·038	26·07	18·63	3·72	norm. $LiBr$	1·060	32·19	24·27	3·96
	1·038	13·03	7·52	2·76		1·060	24·14	17·39	3·37
	1·038	7·30	3·02	2·14		1·060	16·10	10·15	2·97
	1·038	2·61	0·20	1·20		1·060	8·05	3·67	2·19
norm. KCl	1·042	49·16	39·71	4·72		1·060	4·83	1·40	1·71
	1·042	39·33	30·84	4·24	3 norm. $NaCl$	1·162	20·05	11·81	4·12
	1·042	24·58	17·69	3·44		1·162	16·04	8·68	3·68
	1·042	12·29	6·96	2·66		1·162	10·02	4·25	2·87
	1·042	4·92	1·44	1·73		1·162	5·12	1·08	1·97
	1·042	2·45	0·25	1·10		1·162	2·00	0·09	0·95
norm. $LiCl$	1·021	48·48	39·03	4·72		1·162	1·00	0·02	0·50
	1·021	36·35	28·12	4·12	3 norm. $LiCl$	1·069	25·75	16·82	4·46
	1·021	24·24	17·30	3·47		1·069	19·31	11·75	3·78
	1·021	12·12	6·87	2·62		1·069	12·87	6·62	3·12
	1·021	4·85	1·41	1·72		1·069	6·44	2·01	2·21
	1·021	2·42	0·24	1·09		1·069	2·57	0·22	1·18

Tabelle 5. Adsorption von C_6H_5OH aus Salzlösungen.

Salz	K	$\frac{1}{n}$
Ohne Salz	1·418	0·274
norm. $NaCl$ . . .	1·517	0·302
norm. KCl	1·510	0·291
norm. $LiCl$	1·536	0.289
norm. $NaBr$ . . .	1·476	0·307
norm. KBr	1·416	0·300
norm. $LiBr$ . . .	1·516	0·288
3 norm. $NaCl$ . .	1·824	0·329
3 norm. $LiCl$ . . .	1·760	0·311

Phenols in Millimol pro 100 cm³ Lösung, c_1 die Gleichgewichtskonzentration von Phenol und $\frac{x}{m}$ die Phenolmenge (auch in Millimol), welche von 1 g Kohle adsorbiert wurde. Die Salzkonzentration ist in Grammol pro Liter Lösung angegeben. In der Tabelle 5 sind die entsprechenden Werte für K und $\frac{1}{n}$ $\left(\text{aus der Gleichung } \frac{x}{m} = K c_1^{\frac{1}{n}}\right)$ zusammengefasst.

Wie aus den Tabellen 4 und 5 und Fig. 1 (obere Kurvengruppe) hervorgeht, verstärken die Salze die Adsorption von Phenol; nach abnehmender Wirkung lassen sie sich in die Reihen $Na^{\cdot} > Li^{\cdot} > K^{\cdot}$

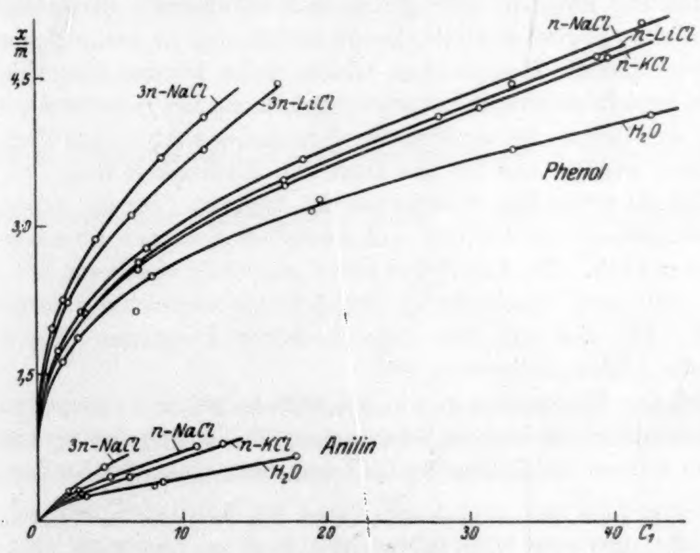


Fig. 1. Adsorption von C_6H_5OH und $C_6H_5NH_2$ aus Salzlösungen.

und $Cl' > Br'$ ordnen. Gewöhnlich wird $Li^{\cdot}$ am Anfang der lyotropen Kationenreihe gestellt, doch oft findet man auch die Salze nach der von uns festgestellten Reihenfolge angeordnet[1]). Das anomale Verhalten des *Li*-Ions kann vielleicht durch Komplexbildung erklärt werden. Die Anwendbarkeit der Adsorptionsgleichung wird durch die Fig. 2 $\left(\log c_1 - \log \frac{1}{m}\right)$ demonstriert.

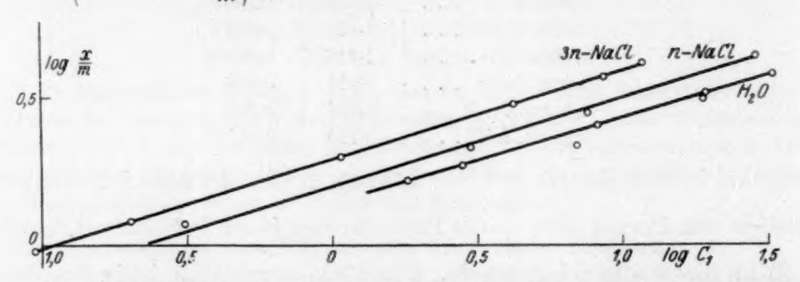


Fig. 2. Adsorption von C_6H_5OH aus Salzlösungen im logarithmischen Netz.

Adsorption von Benzoesäure aus Salzlösungen in C_2H_5OH und CH_3OH.

In seiner klassischen Arbeit über die Adsorption konnte H. Freundlich[2]) u. a. nachweisen, dass Benzoesäure in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Tierkohle geringe Mengen Ester bildet. Die Esterbildung ist aber sehr gering und in anderen Hinsichten hat Benzoesäure gewisse Vorteile, hauptsächlich weil sie wenig geneigt ist, mit Neutralsalzen Komplexe zu bilden, welch letztere Möglichkeit ja gerade in nichtwässerigen Lösungsmitteln besonders zu befürchten war. Dann aber konnte Benzoesäure durch einfaches analytisches Verfahren bestimmt werden, was für uns auch von Wichtigkeit war.

Tabelle 6 und Fig. 3 enthalten die Angaben über die Adsorption der Benzoesäure aus CH_3OH und methylalkoholischen Lösungen von *LiCl* und *LiBr*. Die Adsorption von C_6H_5COOH aus diesen Lösungen kann aber nicht durch die übliche Adsorptionsgleichung dargestellt werden, wie dies aus dem logarithmischen Diagramm (Fig. 4, gestrichelte Linien) zu ersehen ist.

Bei der Untersuchung von äthylalkoholischen Lösungen waren wir gezwungen, zwei etwas verschiedene Kohlesorten zu verwenden; deshalb können die Zahlen für *LiCl* und *LiBr* nicht unmittelbar mit-

[1]) Z. B. bei H. Euler, Z. physikal. Ch. **49**, 302. 1904 oder bei J. H. Carrington, L. K. Hickson und W. H. Patterson, J. chem. Soc. London **127**, 2544. 1925.
[2]) H. Freundlich, Z. physikal. Ch. **57**, 412. 1906.

Tabelle 6. Adsorption von C_6H_5COOH aus Salzlösungen in CH_3OH. Kohle = 5 g. $v = 100$ cm³. $t = 25°$.

Salz	c_0	c_1	$\frac{x}{m}$
Ohne Salz	31·51	21·14	2·07
	22·06	13·41	1·73
	12·60	6·12	1·30
	6·30	2·30	0·80
norm. *LiCl*	29·97	19·26	2·14
	20·98	11·73	1·85
	11·99	5·04	1·39
norm. *LiBr*	28·94	18·39	2·11
	20·56	11·24	1·80
	11·58	4·88	1·34
	5·79	1·89	0·78

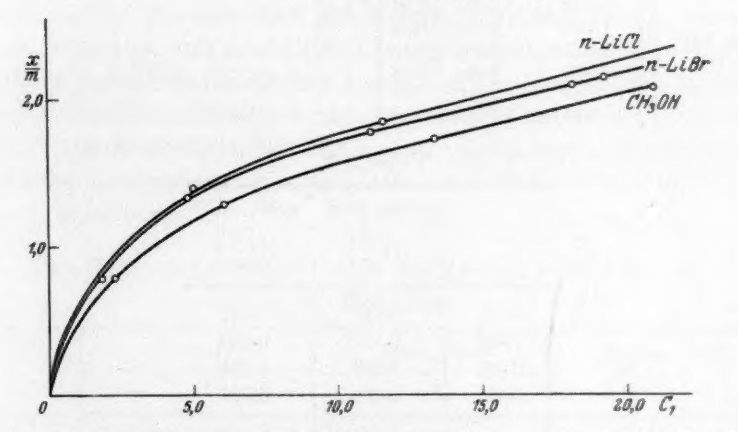


Fig. 3. Adsorption von C_6H_5COOH aus Salzlösungen im Methylalkohol.

einander verglichen werden (siehe Tabelle 7). Bildet man jedoch den Ausdruck

$$\Delta\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{\left(\frac{x}{m}\right)_1 - \left(\frac{x}{m}\right)_0}{\left(\frac{x}{m}\right)_0},$$

wo die Zeichen 1 und 0 der Adsorption aus Salzlösung (1) und reinem Alkohol (0) bei gleichen Endkonzentrationen entsprechen (Tabelle 8), so werden die Verhältnisse auch hier übersichtlich.

Aus den Tabellen 6 bis 8 und Fig. 3 geht ohne weiteres hervor, dass der Salzeffekt auch in nichtwässerigen Lösungen, und zwar ungefähr von der gleichen Grössenordnung wie im Wasser, beobachtet

Tabelle 7. Adsorption von C_6H_5COOH aus Salzlösungen in C_2H_5OH. Kohle = 5 g. $v = 100$ cm³. $t = 25°$.

Kohle Nr. 1				Kohle Nr. 2			
Salz	c_0	c_1	$\frac{x}{m}$	Salz	c_0	c_1	$\frac{x}{m}$
Ohne Salz	30·98	24·11	1·37	Ohne Salz	30·09	21·69	1·68
	24·17	18·46	1·14		21·06	13·49	1·51
	15·49	10·68	0·96		12·04	6·65	1·08
	12·08	7·96	0·82		6·02	2·50	0·70
	9·29	5·66	0·73		3·01	1·01	0·40
	6·20	3·61	0·52	norm. *LiBr*	30·85	21·83	1·86
	6·04	3·43	0·51		21·60	13·53	1·61
	3·10	1·38	0·34		12·34	6·34	1·19
norm. *LiCl*	31·44	24·46	1·40		6·70	2·39	0·86
	28·10	21·26	1·37		3·08	0·99	0·42
	22·00	15·93	1·21				
	14·05	9·36	0·94				
	12·57	8·14	0·88				
	7·02	3·85	0·63				
	6·29	3·10	0·64				
	3·14	1·21	0·39				

Tabelle 8.

c_1	norm. *LiCl* $\Delta\left(\frac{x}{m}\right)$	norm. *LiBr* $\Delta\left(\frac{x}{m}\right)$
0·75	0·147	0·167
5·00	0·117	0·130
11·00	0·092	0·094
20·00	0·090	0·094

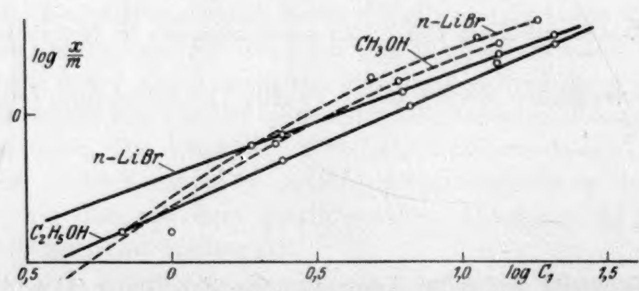


Fig. 4. Adsorption von C_6H_5COOH aus Salzlösungen im logarithmischen Netz. a) im Äthylalkohol = gezogene Linien. b) im Methylalkohol = gestrichelte Linien.

wird. Im Methylalkohol besteht die lyotrope Reihenfolge $Cl > Br$ (Fig. 3), für Äthylalkohol ergibt sich aber die umgekehrte Reihe, also $Br > Cl$ (Tabelle 8) in gutem Einklang mit Messungen der Löslich-

keitsbeeinflussung[1]) und der Oberflächenspannung[2]). Die Adsorption der Benzoesäure aus äthylalkoholischen Lösungen lässt sich gut durch gerade Linien im logarithmischen Netz darstellen (Fig. 4, gezogene Linien).

Adsorption und Aktivität.

A. R. GOARD und E. K. RIDEAL[3]) konnten durch Messungen der Oberflächenspannung salzhaltiger Phenollösungen feststellen, dass die maximale, von der Oberflächeneinheit adsorbierte Phenolmenge vom Salzgehalt der Lösung unabhängig ist. Die Sättigung der Oberflächenschicht erfolgt nur bei niedrigeren Phenolkonzentrationen, dank dem Anwachsen der Phenolaktivität; benutzt man also zur Berechnung der Adsorption Aktivitäten anstatt Konzentrationen und trägt die ersteren auf die Abszissenachse auf, so fallen die Adsorptionsisothermen für rein wässerige und salzhaltige Lösungen zusammen. Nun konnten wir diesen Befund durch direkte Adsorptionsmessungen auch an fester Oberfläche prüfen. Tabelle 9 und Fig. 5 enthalten unsere Resultate. Die C_6H_5OH-Aktivitäten für $NaCl$ norm. und 3 norm. wurden durch graphische Interpolation aus den Daten von A. K. GOARD und E. K. RIDEAL berechnet.

Tabelle 9. Adsorption und Aktivität von Phenol.
c_1 in Mol/Liter.

$\frac{x}{m}$	H_2O		Norm. $NaCl$		3 norm. $NaCl$	
	c_1	a	c_1	a	c_1	a
1·76	0·025	0·025	0·015	0·025	0·007	0·025
2·00	0·038	0·038	0·024	0·037	0·012	0·036
2·50	0·082	0·076	0·053	0·076	0·026	0·076
2·80	0·121	0·114	0·078	0·114	0·038	0·114
3·00	0·152	0·143	0·098	0·143	0·048	0·142
3·25	0·200	0·189	0·127	0·184	0·061	0·183
3·50	0·261	0·234	0·160	0.228	0·075	0·224
3·70	0·307	0·272	0·193	0·270	0.087	0·268
3·85	—	—	0·220	0·302	0·097	0·300
4·00	—	—	0·251	0·337	0·107	0·329

Die Übereinstimmung ist ganz gut; die Adsorptionsmessungen können also direkt zur Berechnung der relativen Aktivität von gut adsorbierbaren Stoffen dienen; zur Ermittlung von absoluten Werten

[1]) Z. physikal. Ch. **143**, 220. 1929. [2]) Z. physikal. Ch. **133**, 12. 1928. **136**, 196. 1929. **138**, 160. 1929. [3]) A. R. GOARD und E. K. RIDEAL, J. chem. Soc. London **127**, 1674. 1925.

muss selbstverständlich die Aktivität in rein wässeriger Lösung nach einer unabhängigen Methode bestimmt werden oder der Aktivitätskoeffizient gleich Eins gesetzt werden können. In manchen Fällen dürfte diese Adsorptionsmethode wohl gewisse Vorteile bieten, besonders wenn es sich um schnelle Bestimmung relativer Werte handelt.

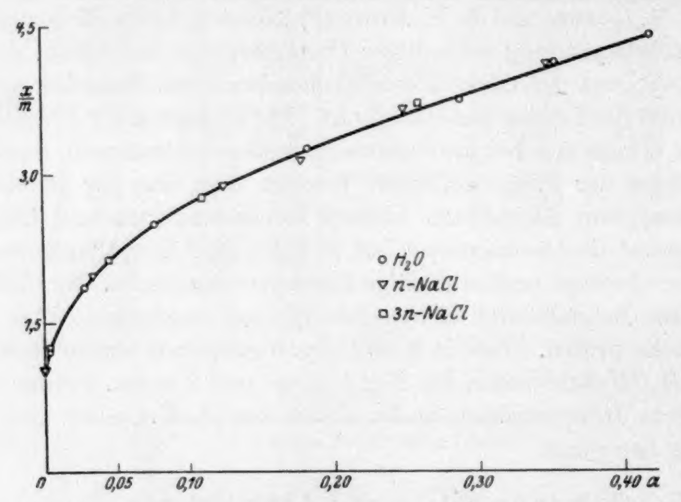


Fig. 5. Adsorption und Aktivität von C_6H_5OH in Salzlösungen.

Adsorption und Solvation.

Die Abnahme des Aktivitätskoeffizienten von Nichtelektrolyten, welche manchmal in Gegenwart von Neutralsalzen beobachtet wird, kann wohl als Resultat einer Wechselwirkung zwischen Salz und Nichtelektrolyt betrachtet werden. Deshalb ist auch diese Erscheinung meistenfalls für die gegebene Stoffkombination weitgehend spezifisch; so lässt sich z. B. essigsaures Äthyl mit konzentrierten wässerigen *LiJ*-Lösungen in allen Verhältnissen mischen, wird aber von anderen Salzen (*NaCl* usw.) energisch ausgesalzt; die Kapillaraktivität des Anilins wird durch $AgNO_3$ fast ganz aufgehoben[1]), steigt jedoch in *NaCl*-Lösungen[2]) usw. Es sei unter anderem bemerkt, dass zu solchen „anomalen“ Wirkungen besonders Jodide und *Li*-Salze geneigt sind. In anderen Fällen dürfte die Abnahme des Aktivitätskoeffizienten des organischen Stoffes auf die Veränderung des Dispersitätsgrades unter

[1]) Z. physikal. Ch. **136**, 201. 1928. [2]) R. P. Worley, J. chem. Soc. London **105**, 264. 1914.

dem Einfluss der Salzionen zurückgeführt werden; so nimmt z. B. die Löslichkeit der Pikrinsäure in Neutralsalzlösungen zu, wird aber durch Zucker herabgedrückt[1]), obwohl Pikrate weniger löslich sind als Pikrinsäure selbst usw. Was aber die „normale" Neutralsalzwirkung, also das Aussalzen anbetrifft, so liegt bekanntlich deren Grund nach der älteren Hydrattheorie darin, dass Lösungsmittel teilweise an Salzmolekeln oder Ionen gebunden sind, dessen aktive Masse vermindert sich und es wächst somit der Aktivitätskoeffizient des Nichtelektrolyten[2]). Da aber die Adsorptionsverstärkung durch Neutralsalze als Mass für die relative Aktivität des Nichtelektrolyten dienen kann, so lässt sich die Hydratation auch aus Adsorptionsmessungen berechnen; die in dieser Weise berechneten Hydratationszahlen müssen natürlich mit ähnlichen Berechnungen aus der Löslichkeitsbeeinflussung und dergleichen — wenigstens für ein und denselben Nichtelektrolyt — übereinstimmen.

Bei unseren Berechnungen nahmen wir an, dass gleiche adsorbierte Mengen Phenols auch gleichen Gleichgewichtskonzentrationen desselben entsprechen, falls man die Konzentration nicht pro Liter Lösung, sondern pro 1000 g Wasser berechnet, also nicht Volumenkonzentration, sondern Molarität benutzt. Aus Adsorptionsisothermen wurden graphisch Gleichgewichts-(Volumen-)konzentrationen des Phenols ermittelt, bei welchen die gleichen Mengen C_6H_5OH aus rein wässeriger und salzhaltiger Lösung adsorbiert werden; die Volumenkonzentrationen wurden dann in Molaritäten umgerechnet. Da die Adsorption durch das Salz verstärkt wird, so wurde selbstverständlich gefunden, dass die Phenolmolarität in Salzlösung immer kleiner ist als die entsprechende Molarität im Wasser. Der „Überschuss" an Wasser in der Salzlösung wurde als gebunden, also als „Hydratwasser" betrachtet.

Unsere Hydratationszahlen (H = Grammol H_2O pro Grammol Salz) befinden sich in der Tabelle 10. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, dass die H-Werte für ein und dasselbe Salz von der Phenolkonzentration (c_1) weitgehend unabhängig sind. Wir möchten diesen Umstand als einen Beweis dafür betrachten, dass keine merkliche Wechselwirkung zwischen den Salzen und Phenol stattfindet, da ja sonst die Gleichgewichtslage von der Phenolmasse abhängig sein müsste.

Bei der Berechnung der Hydratation ist noch vielleicht die Assoziation des Phenols zu berücksichtigen; wird nämlich der Assoziations-

---

[1]) Schreiner (1924); zitiert nach A. Seidell, Solubilities, Suppl.-Bd. 1928, S. 1348. [2]) V. Rothmund, Z. physikal. Ch. 33, 401. 1900. Erste quantitative Berechnungen J. C. Philip, J. chem. Soc. London 91, 711. 1907.

Tabelle 10.
Hydratation von Salzen, gemessen am Phenol.

$\frac{x}{m}$	Normal-Lösungen						3 norm. Lösungen	
	H_{LiCl}	H_{NaCl}	H_{KCl}	H_{LiBr}	H_{NaBr}	H_{KBr}	H_{LiCl}	H_{NaCl}
1·90	18	21	15·5	14	18	6	11·5	13·5
2·45	19·5	20	15·5	16·5	16	8	11	12·5
2·72	19·5	19	15·5	17	17	8·5	11·5	12·5
3·00	19	19	15	16	17	9	11·5	12·5
3·24	19	20	16·5	15·5	18·5	10·5	11	13
3·45	19·5	21	17	16	20	11	12	13
3·68	18·5	20	15	13	19	10	12	13·5

grad hauptsächlich durch die Anzahl „freier“ Wassermolekeln pro Molekül C_6H_5OH, also nicht durch das Volumen der Lösung bestimmt, so wird sich der Salzeffekt auch in dem Sinne äussern, dass der Assoziationsgrad des Phenols mit dem Salzinhalt der Lösung zunehmen wird. Besonders wäre dieser Umstand bei grösseren Phenol- und Salzkonzentrationen zu berücksichtigen. Aus den Aktivitätsdaten von Goard und Rideal ergibt sich, dass in Lösungen bis 0·2 mol. in bezug auf Phenol die Aktivität sich weniger als um 10 % von der Konzentration unterscheidet, unsere Hydratationszahlen, welche an verdünnteren Lösungen erhalten waren, sind also zuverlässig. In konzentrierteren Phenollösungen vermindert aber die steigende Assoziation den „normalen“ Salzeinfluss auf die Phenolaktivität. Benutzen wir nun unsere an verdünnteren Lösungen erhaltenen H-Werte zur Schätzung dieser Verminderung der Aktivität, so ergibt sich, dass selbst in den ungünstigsten Fällen unsere H-Werte dadurch um höchstens 2 bis 3 Einheiten beeinflusst werden können. Brauchbare Zahlen können also erhalten werden auch ohne Berücksichtigung der möglichen Änderung des Assoziationsgrades des Phenols unter dem Einfluss der Verminderung der Anzahl „freier“ Wassermolekeln infolge der Salzhydratation.

Die am Phenol gefundenen Hydratationszahlen sind in zufriedenstellender Übereinstimmung auch mit den Literaturangaben, welche an ganz anderen Stoffen gewonnen wurden, wie dies aus einem Vergleich unserer Daten z. B. mit der Tabelle 13 zu ersehen ist. Unsere Versuche mit Anilin sind selbstverständlich zu solchen Berechnungen wenig geeignet (siehe oben); doch wurde die Rechnung durchgeführt und dabei ähnliche (etwas niedriger ausfallende), aber recht unbeständige Zahlen erhalten.

Tabelle 11. Hydratation von $LiCl$ und $NaCl$ in 2 norm. Lösung, berechnet nach G. Wiegner.

Salz	CH_3COOH	C_2H_5COOH	C_3H_7COOH
$LiCl$ . . .	3	—	—
$NaCl$ . . .	5·4	11·0	12·5

Tabelle 11 enthält schliesslich die H-Werte für 2 norm. $NaCl$, welche wir aus den Angaben der oben erwähnten Abhandlung von G. Wiegner und Mitarbeiter berechnet haben; falls man zunächst von der Essigsäure absieht, so stimmen diese Zahlen mit den unserigen vortrefflich überein (bei unseren Daten muss man natürlich das Mittel zwischen norm. und 3 norm. $NaCl$ ziehen). Die Essigsäure zeigt aber Abweichungen, ausserdem zeigen hier die H-Werte einen Gang, sie sind also von der Essigsäurekonzentration nicht unabhängig. Dieses Verhalten musste aber gerade bei der Essigsäure auch erwartet werden infolge deren merklicher Dissoziation; der Dissoziationsgrad ändert sich unter dem Einfluss von Salzionen, und ein Teil des „normalen" Salzeffekts wird durch diese spezifische Einwirkung auf Essigsäure überdeckt.

Tabelle 12. Solvatation von $LiCl$ und $LiBr$ in CH_3OH und C_2H_5OH gemessen an C_6H_5COOH.

Lösungen in CH_3OH

$\frac{x}{m}$	CH_3OH		norm. $LiCl$			norm. $LiBr$		
	c_1	d_4^{25}	c_1	d_4^{25}	H	c_1	d_4^{25}	H
1·04	3·75	0·788	2·75	0·826	8·2	2·95	0·865	6·7
1·20	5·00	0·788	3·75	0·827	7·7	3·85	0·866	7·0
1·36	6·75	0·789	4·95	0·828	8·3	5·05	0·866	7·6
1·60	10·6	0·791	7·55	0·829	8·9	8·00	0·868	7·5
1·80	14·9	0·793	10·75	0·830	8·6	11·30	0·869	7·3
2·00	19·3	0·795	15·00	0·832	7·0	15·40	0·871	7·0

Kohle 1						Kohle 2					
$\frac{x}{m}$	C_2H_5OH		norm. $LiCl$			$\frac{x}{m}$	C_2H_5OH		norm. $LiBr$		
	c_1	d_4^{25}	c_1	d_4^{25}	H		c_1	d_4^{25}	c_1	d_4^{25}	H
0·92	9·90	0·792	8·56	0·826	2·8	0·80	3·45	0·790	2·65	0·869	4·9
1·02	13·2	0·794	10·8	0·827	3·9	0·96	5·10	0·790	3·85	0·870	5·0
1·08	15·2	0·795	12·4	0·827	4·0	1·12	7·10	0·792	5·45	0·870	5·0
1·14	17·4	0·796	14·0	0·828	4·1	1·28	9·50	0·793	7·45	0·871	4·9
1·20	19·5	0·797	15·8	0·829	3·9	1·44	12·5	0·795	9·75	0·872	4·8
1·34	24·4	0·798	20·0	0·830	3·7	1·58	17·0	0·797	12·75	0·873	5·4

Was die nichtwässerigen Lösungsmittel anbetrifft, so wollten wir anfangs einfach die Adsorption von Salzen untersuchen, mussten aber feststellen, dass dieselbe zu gering ist, um analytisch nachweisbar zu sein. Die Solvatation von *LiCl* und *LiBr* wurde aus Adsorptionsmessungen an Benzoesäure in derselben Weise berechnet, wie dies bei Phenol beschrieben wurde. Die Daten, welche in der Tabelle 12 zusammengestellt sind, stimmen mit den Messungen der Löslichkeit von CO_2 in nichtwässerigen Salzlösungen[1]) gut überein.

Die ältere Hydrattheorie verlangt eine weitgehende Unabhängigkeit des Salzeinflusses von den Eigenschaften des gewählten Nichtelektrolyts, da in „normalen“ Fällen bei den Aktivitätsmessungen eigentlich das Gleichgewicht zwischen Salz und Wasser untersucht wird, Nichtelektrolyt, aber dabei nur als ein Indicator dient. Nun haben wir aus den Literaturangaben und unseren eigenen Ergebnissen die Tabelle 13 zusammengestellt, in welcher die Hydratation von einigen Salzen in normaler Lösung berechnet ist. Um beurteilen zu können inwieweit die verlangte Unabhängigkeit tatsächlich vorhanden ist, mussten selbstverständlich aus dem gesamten Material nur solche Systeme aufgenommen werden, in welchen eine Wechselwirkung zwischen Salz und Nichtelektrolyt höchst unwahrscheinlich ist. Deshalb haben wir zunächst die Jodide und die *Li*-Salze vorläufig ausser acht gelassen. Dann aber haben wir vorwiegend solche Nichtelektrolyte berücksichtigt, welche ihren Dispersitätsgrad mit der Konzentration

Tabelle 13. Hydratation von Salzen (Zusammenstellung).

Salz	C_6H_5OH		$C_6H_5NH_2$	$(C_2H_5)_2O$	$CH_3COOC_2H_5$		O_2, N_2O	H_2
	Verteilung	Adsorption	Löslichkeit	Löslichkeit	Verteilung	Löslichkeit	Löslichkeit	Löslichkeit
norm. *NaCl* .	20[2])	20[3])	16·5[4])	23·5[4])	16[5])	18[6])	15[7]) 12[8])	11[9])
norm. *NaBr* .	—	17·5[3])	—	—	—	14[6])	— 11[8])	—
norm. *KCl* . .	—	16[3])	—	—	14[5])	17[6])	10[7]) 8·7[8])	10[9])
norm. *KBr* . .	—	9[3])	—	—	—	12·5[6])	8·6[7]) 7·6[8])	—
norm. *LiCl* . .	12·5[5])	19[3])	13[4])	18·5[4])	—	—	10[7]) —	8[9])

[1]) Z. physikal. Ch. **143**, 220. 1929. [2]) Goard und Rideal, J. chem. Soc. London **127**, 1670. 1925. [3]) Unsere Daten. [4]) H. Euler, Z. physikal. Ch. **49**, 302. 1904. [5]) Philip und Bramley, J. chem. Soc. London **107**, 377, 1831. 1924. [6]) Glasstone und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **127**, 2660. 1925. **129**, 2935. 1926. [7]) Geffcken, Z. physikal. Ch. **49**, 257. 1904. [8]) Manchot und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **141**, 45. 1924. [9]) Steiner, Ann. Physik **52**, 275. 1894.

nur wenig ändern. Was die Untersuchungsmethode anbetrifft, so haben wir nur solche Zahlen benutzt, welche durch direkte Messungen der relativen Aktivität erhalten wurden.

Man gewinnt aus den Zahlen der Tabelle 13 wohl den Eindruck, dass tatsächlich der Salzeffekt sich je nach dem Charakter des Nichtelektrolyts nur wenig ändert. Doch aber werden mit einfacheren Gasmolekeln (H_2, O_2, N_2O) im grossen und ganzen kleinere Hydratationszahlen gewonnen als mit Phenol, Äthylacetat, Äthyläther usw., was mit der Hydrattheorie im Widerspruch steht. Auch durch die von P. Debye[1]) aufgestellte Theorie der Aussalzung können diese Schwankungen kaum erklärt werden; nach dieser Theorie sollte man nämlich einen Zusammenhang zwischen dem Aussalzeffekt und der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Nichtelektrolyten erwarten; aus der Tabelle 13 ist aber zu ersehen, dass ein solcher Zusammenhang nicht vorhanden ist; dass es keinen Zusammenhang zwischen dem Aussalzeffekt und dem Dipolmoment des auszusalzenden Stoffes gibt, hat bereits schon P. Gross[2]) gezeigt.

---

[1]) P. Debye, Z. physikal. Ch. **130**, 57. 1927. [2]) P. Gross, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 218. 1929.

Charkow, Chemisches Laboratorium des Instituts für Volkswirtschaft.

Einfluss der Korngrösse auf den Dissoziationsdruck fester Stoffe.

Rotes Quecksilberoxyd. Doppelspat.

Von

J. Krustinsons.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 8. 30.)

Rotes Quecksilberoxyd und verriebener Doppelspat wurden durch Sieben nach der Korngrösse in vier Fraktionen geteilt; es wurde wiederum festgestellt, dass die Dissoziationstemperatur der kleinsten Körner sich von der der gröberen Teilchen merklich unterscheidet.

Im Jahre 1927 wurde in einer gemeinsamen Arbeit mit Prof. Centnerszwer[1]) gezeigt, dass die Dissoziationstemperatur des roten, gelben und verriebenen roten Quecksilberoxyds von der Korngrösse der Kristalle abhängt. Seinerzeit kam Valeton[2]) zu dem Schluss, dass die Oberflächenspannung der Kristalle auf das Gleichgewicht zwischen grossen Kristallen (Durchmesser $>2\ \mu$) und ihrer gesättigten Lösung praktisch keinen Einfluss hat. Seine Untersuchungen begrenzten die Anwendbarkeit der Gibbsschen[3]) Grenzflächenbedingung, nach welcher jede Kristallfläche eine charakteristische Grenzflächenspannung hat, und die Summe der freien Grenzflächenenergien $\Sigma\sigma\cdot w$ bei konstantem Volumen im Gleichgewicht ein Minimum sein muss. Nach der Valetonschen Anschauung haben die Kristallflächen der makroskopischen Kristalle ein und dieselbe Löslichkeit. Wenn wir uns erinnern, dass Pawlow und Brillouin[4]) ausser der freien Grenzflächenenergie noch freien Kanten- und Eckenenergien eine Rolle zuschreiben wollen, so ist es klar, dass auch die Korngrösse eines kristallinischen Stoffes unbedingt definiert sein muss, wenn wir von seiner Dissoziationstemperatur sprechen wollen.

Vom Standpunkt der Theorie von Valeton sollte man erwarten, dass das Dissoziationsgleichgewicht der makroskopischen Quecksilberoxydkristalle nicht von der Korngrösse abhängig sei. Schon die oben erwähnte Arbeit über die Dissoziation des gelben und roten Queck-

---

[1]) Centnerszwer und Krustinsons, Z. physikal. Ch., Cohen-Festband, S. 187.
[2]) Valeton, Z. Physik 21, 606. 1920.
[3]) J. Willard Gibbs, Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald. Leipzig 1892.
[4]) Pawlow und Brillouin, Z. Krist. 40, 189. 1905.

silberoxyds gibt in gewissem Mass auf diese Frage eine Antwort. Da aber auch verriebene Kristalle eine niedrigere Dissoziationstemperatur als die ursprünglichen aufweisen, sollten noch einige Versuche angestellt werden, um sich zu überzeugen, dass beim Verreiben nicht etwa die Zertrümmerung der Kristallform eine Rolle spielt, sondern lediglich die dabei eintretende Verminderung der Korngrösse. Zu diesem Zweck wurde das rote Quecksilberoxyd von Kahlbaum, dessen Analyse in der früheren Arbeit angeführt ist, durch vier Siebe (Bronzegewebe) getrennt, wobei vier Fraktionen von folgender Korngrösse erhalten wurden:

1. Durchmesser 20 bis 50 μ, 2. Durchmesser 80 bis 140 μ, 3. Durchmesser 90 bis 120 μ, 4. Durchmesser 135 bis 300 μ.

Die Messungen sind mikroskopisch ausgeführt. Die Dimensionen der entsprechenden Siebgewebe waren folgende: Nr. 1 hatte 10000 Maschen, Nr. 2 4900 Maschen, Nr. 3 2500 Maschen und Nr. 4 900 Maschen auf 1 cm².

Vertikaler Dissoziationsapparat mit Kompensation.

Alle Versuche sind in einem etwas modifizierten Apparat[1]) ausgeführt worden. Er hat den Vorteil, dass er auch für die Untersuchung flüssiger Stoffe geeignet ist[2]). Die Apparatur und der Gang der Arbeit lassen sich aus der schematischen Zeichnung (Fig. 1) ersehen. Der untere Teil stellt den Ofen dar, in dem sich der massive Zylinder aus Stahl befindet. Um den Metallblock ist eine durch Glimmer isolierte Chromnickelspirale gewickelt. Gegen Wärmeverlust ist der Block durch eine Asbestschicht und eine auf ihr liegende Schicht von Ma-

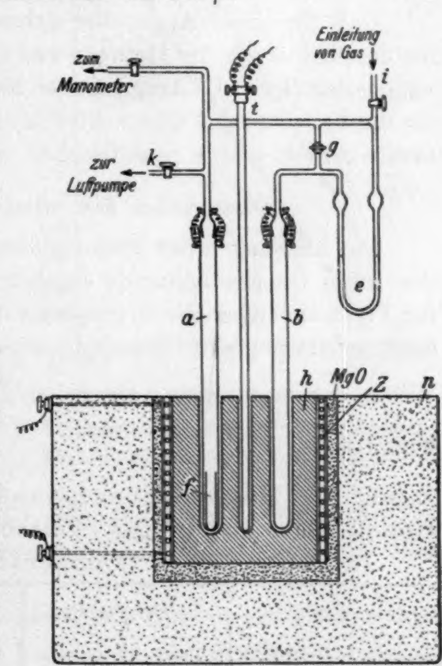


Fig. 1. Vertikaler Dissoziationsapparat mit Kompensation.

[1]) Vgl. M. Centnerszwer und J. Krustinsons, Z. physikal. Ch. **124**, 225. 1926.
[2]) J. Chim. physique **27**, 21. 1930.

gnesiumoxyd z geschützt. Das Ganze ist von einem dicken Mantel von Kieselgur n umgeben. Zur Regulierung der Stromstärke und somit auch der Temperatur dient ein Rheostat. Das Quarzrohr b ist durch ein Differentialmanometer e mit dem Quarzrohr a verbunden. In dieses kommt die Stahlpatrone f mit der Substanz. Zur Temperaturmessung wird ein Widerstandsthermometer t benutzt. Zu Beginn des Versuchs wird die Luft aus dem Apparat durch k mit einer Gaede-schen Pumpe entfernt und das Gas durch den Hahn i hineingelassen. Der Beginn der Dissoziation sowie auch der Assoziation wird am Differentialmanometer e beobachtet. Die Höhendifferenz der Schwefelsäure im Differentialmanometer kann durch rasches Öffnen und Schliessen des Hahnes g ausgeglichen werden.

Das für diese Apparatur gebrauchte Platinwiderstandsthermometer wurde nach der Methode von Callendar[1]) kalibriert. Ein Galvanometer ($4{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ Amp.) diente als „Nullapparat“. Der Sauerstoff für die Versuche mit Quecksilberoxyd sowie Kohlenstoffdioxyd für die zweite Arbeit wurde Stahlflaschen entnommen.

Dissoziation des roten Quecksilberoxyds.

Die Messungen der Dissoziationsspannungen der vier Fraktionen des roten Quecksilberoxyds ergaben folgende Werte (Tabelle 1). In der Fig. 2 sind diese Werte graphisch dargestellt. Als Ordinaten wurden die Logarithmen der Dissoziationsdrucke, als Abszissen die reziproken Werte der zugehörigen absoluten Gleichgewichtstemperaturen $\left(\frac{1}{T}\right)$ abgetragen.

Tabelle 1. Dissoziationsspannungen verschiedener Fraktionen des roten Quecksilberoxyds bei verschiedenen Temperaturen.

Erste Fraktion		Zweite Fraktion		Dritte Fraktion		Vierte Fraktion	
Temp. in Graden	Druck in mm	Temp. in Graden	Druck in mm	Temp. in Graden	Druck in mm	Temp. in Graden	Druck in mm
344·5	329	348	307	360	380	355	240
365	473	368	500	380·5	634	371·5	432
369	551	382	800	383	821	382	607
377	783					389	880
378·5	914						

[1]) O. Knoblauch und K. Hencky, Anleitung zu genauen technischen Temperaturmessungen, S. 151. München und Berlin 1926.

Wir ersehen aus dem Diagramm, dass die Dissoziationstemperaturen der ersten und vierten Fraktion sich sehr stark voneinander unterscheiden, dass dagegen die der zweiten und dritten Fraktion sich den Dissoziationsisochoren der ersten und vierten Fraktion nähern. Die Erscheinung, dass einige Punkte auf dem Diagramm unregelmässig liegen, wird dadurch erklärt, dass jede Fraktion nicht aus eindeutigen Körnern, sondern aus solchen von verschiedener Grösse besteht. Zuerst fangen die kleinsten Körnchen zu dissoziieren an, und wenn diese alle zersetzt sind, so hört die Dissoziation auf. Erst bei Erhöhung der Temperatur um etwa 6° geht die Dissoziation weiter, da jetzt auch Körner solcher Grösse, deren Dissoziationsspannung gleich dem Druck des entsprechenden Gases in dem Quarzrohr ist, sich an der Zersetzung beteiligen. Die in der Tabelle 1 angeführten Dissoziationsspannungen betreffen die kleinsten Körnchen jeder Fraktion. Bei Betrachtung des Präparats im Mikroskop vor und nach der Dissoziation ist im Aussehen der Kristalle kein Unterschied bemerkbar. Augenscheinlich sind alle Kristalle, die an der Zersetzung teilgenommen haben, zersetzt, ohne einen Rest mit Oberflächenkorrosion zurückzulassen.

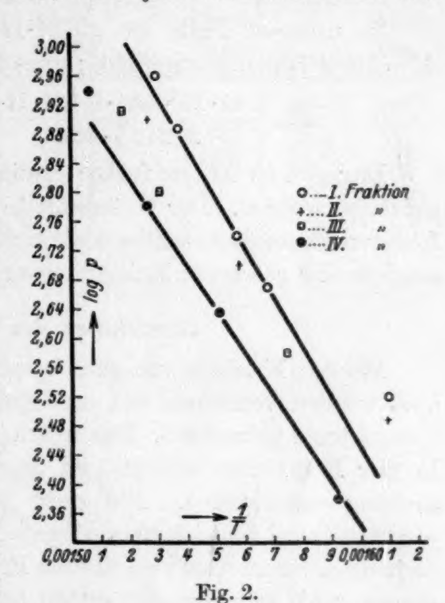


Fig. 2.

Dissoziationskurven der verschiedenen Fraktionen des roten Quecksilberoxyds.

Wenn wir nun annehmen, dass die THOMSONsche Formel auch hier angewandt werden kann, so können wir die Oberflächenspannung des roten Quecksilberoxyds an der Grenze fest—gasförmig berechnen[1]). Bei der Dissoziationstemperatur $T = 650°$ abs. beträgt der Druck für die erste Fraktion $p_2 = 790$ mm, für die vierte Fraktion $p_1 = 508$ mm. Die Halbmesser sind folgende: für die erste Fraktion $r_2 = 0{\cdot}001$ cm,

[1]) FREUNDLICH, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 61. Leipzig 1922. Vgl. auch CENTNERSZWER und KRUSTINSONS, Einfluss der Korngrösse auf den Dissoziationsdruck fester Stoffe (Z. physikal. Ch. COHEN-Festband, S. 187. 1927).

für die vierte Fraktion $r_1 = 0{\cdot}00567$ cm. Die Oberflächenspannung σ erhalten wir aus der Formel

$$\sigma = \frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \cdot \varrho}{2 \cdot M \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)}.$$

In unserem Falle ist $\varrho = 11{\cdot}14$ (die Dichte des roten HgO), $M = 216{\cdot}3$ (Molekulargewicht); ausserdem ist $R = 8{\cdot}31 \cdot 10^7$ Erg:

$$\sigma = \frac{8{\cdot}31 \cdot 10^7 \cdot 650 \cdot 0{\cdot}441 \cdot 11{\cdot}14}{2 \cdot 216{\cdot}3 \cdot 823{\cdot}6} = 750000 \text{ Dyn/cm}.$$

Dagegen ist in der früher erwähnten Arbeit $\sigma = 140000$ Dyn/cm gefunden worden. Der Unterschied erklärt sich dadurch, dass in den früheren Messungen als Dissoziationstemperatur nicht die der kleinsten, sondern der grösseren Kristallkörner genommen worden ist.

Dissoziation des Doppelspats.

Mehrere Kristalle von ganz durchsichtigem und farblosem Doppelspat wurden verrieben und im Ofen bei etwa 300° im Kohlenstoffdioxydstrom getrocknet. Das so erhaltene Pulver wurde durch Sieben in vier Fraktionen zerlegt und im Dissoziationsapparat der Untersuchung unterworfen. Die erste und die vierte Fraktion geben wiederum zwei deutlich verschiedene Isochoren (Fig. 3), dagegen liegen diejenigen der zweiten und dritten Fraktion (auf dem Diagramm nicht ausgezogen!) zwischen den ersten beiden.

Endlich ist noch ein Versuch mit einem ganzen, nicht verriebenen Kristall ausgeführt worden. Das viereckige Prisma hatte folgende Dimensionen. Die eine Seite der Basis war 0·25 cm, die zweite 0·5 cm, die Höhe 2 cm. Die Dissoziationstemperatur dieses Kristalls liegt noch höher als die der vierten Fraktion. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in der Tabelle 2 sowie in der graphischen Darstellung Fig. 3 angegeben.

Auch hier sieht man, welch eine grosse Rolle die Korngrösse spielt[1]). Möglicherweise haben die Unterschiede zwischen den Ergebnissen verschiedener Autoren[2]) in diesem Umstand ihren Grund.

[1]) Es ist kennzeichnend, dass man beim Erhitzen der vierten Fraktion auf einige Grad unterhalb der Dissoziationstemperatur während 1/2 Stunde keinen Ausschlag des Differentialmanometers bemerkt. [2]) Smith und Adams, J. Am. chem. Soc. **45**, 1176. 1923. Bäckström, Z. physikal. Ch. **121**, 289. 1926. Andrussow, Z. physikal. Ch. **121**, 298. 1926.

Tabelle 2.

Dissoziationsspannungen des Doppelspats bei verschiedenen Temperaturen.

Erste Fraktion		Zweite Fraktion		Dritte Fraktion		Vierte Fraktion		Kristall	
Temp. in Graden	Druck in mm	Temp. in Graden	Druck in mm	Temp. in Graden	Druck in mm	Temp. in Graden	Druck in mm	Temp. in Graden	Druck in mm
728	54	843	380	830	270	774	91	828	164
791	217	873	740	865	440	881	544	868	326
832	360			883	630	894	662	907·5	536
844	507					910·5	787	931	783
853	608								
866	800								

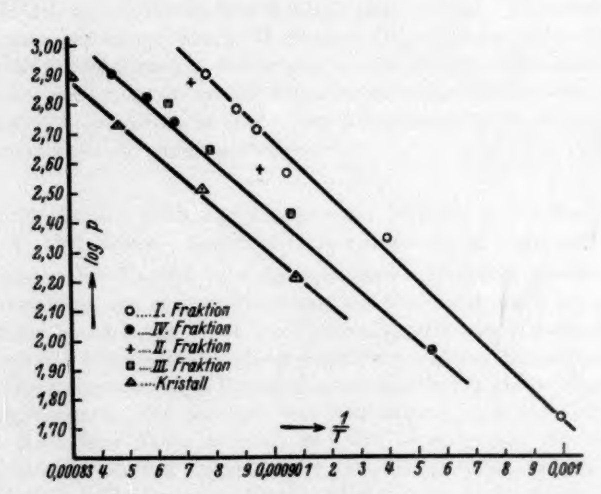


Fig. 3.

Dissoziationskurven der verschiedenen Fraktionen des Doppelspats.

Um die Oberflächenspannung σ auch bei diesem Beispiel zu ermitteln, sind folgende Werte für die Korngrösse gefunden worden: Erste Fraktion $r_2 = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ cm, vierte Fraktion $r_1 = 75 \cdot 10^{-4}$ cm. Bei der absoluten Dissoziationstemperatur $T = 1123°$ haben wir entsprechend $p_2 = 560$ mm, $p_1 = 302$ mm. Ausserdem $\varrho = 2{\cdot}7$ und $M = 100$. Dann ist

$$\sigma = \frac{8{\cdot}31 \cdot 10^7 \cdot 1123 \cdot 0{\cdot}6177 \cdot 2{\cdot}7}{2 \cdot 100 \cdot 6533} = 120000 \text{ Dyn/cm}.$$

Zusammenfassung.

Rotes Quecksilberoxyd sowie verriebener Doppelspat wurden durch Sieben in vier Fraktionen von verschiedener Korngrösse zerlegt. Es wird bewiesen, dass sich die Dissoziationstemperaturen der feinsten und der gröbsten Fraktion deutlich unterscheiden. Unter der Annahme, dass die THOMSONsche Formel auch für das Gleichgewicht an der Grenze fest—gasförmig gültig sei, berechnet sich die Oberflächenspannung für rotes Quecksilberoxyd zu $\sigma_1 = 750000$ Dyn/cm und für Doppelspat zu $\sigma_2 = 120000$ Dyn/cm. Es erweist sich, dass VALETONS Auffassung über makroskopische Kristalle nicht auf deren thermischen Dissoziationsdruck zu beziehen ist.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Bücherschau.

The chemical effects of α-particles and electrons, by S. C. Lind. Second (revised and enlarged) edition. Chemical Catalog Co., 1928.

Der Verfasser bezeichnet den Inhalt des Buches auch als „radiochemistry". Erfreulicherweise hat er sich für den oben angegebenen Titel entschieden. Eine Verwechslung mit einer Chemie der radioaktiven Elemente ist dadurch nicht möglich; der Inhalt — nämlich die Umsatzbeeinflussung und -erzeugung durch die radioaktiven Zerfallsprodukte — besser gekennzeichnet. In zwei einleitenden Kapiteln wird in knapper Form das Wichtigste über Radioaktivität und Ionisierungsvorgänge mitgeteilt. Dann folgt Beschreibung der qualitativen Effekte bei festen Körpern, Flüssigkeiten und Gasen. Es schliesst sich an ein Kapitel über den Zusammenhang zwischen Ionisierung und Ausbeute bei den Reaktionen. Der Verfasser erkennt darin einen leitenden Gesichtspunkt, unter dem der nunmehr folgende ausführliche Bericht über das bisher untersuchte Material gegeben wird. Nebenbei finden sich häufig Hinweise auf entsprechende Wirkungen ultravioletten Lichts. Apparatives kommt mehrfach zur Sprache. Die letzten kurzen Kapitel behandeln die katalytischen Effekte der Ionen, die an den Umsetzungen nicht beteiligt sind, die Effekte der elektrischen Entladungen in Gasen, das photochemische Äquivalentgesetz und die Atomzertrümmerung durch α-Strahlen. *M. Kröger.*

Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry, by R. C. Tolman. 334 Seiten. American Chemical Society Monograph Series, 1927.

Im einleitenden Kapitel wird die statistische Mechanik gerühmt und, was bedenklich erscheint, ein gewisser Gegensatz zur Thermodynamik konstruiert. Der Verfasser hätte besser daran getan, die Thermodynamik von vornherein in die statistische Mechanik hineinzustellen als sie gegenüberzustellen. Die übrigen 300 Seiten des sorgfältig durchgearbeiteten Buches sind der klassischen statistischen Mechanik, der Quantenmechanik (die Arbeiten von Heisenberg und Schrödinger haben noch nicht Aufnahme finden können) und den eingestreuten Anwendungen gewidmet (spezifische Wärme, Dampfdrucke, Gasgleichgewichte, Reaktionsgeschwindigkeit). Erst am Schluss wird ein Kapitel über statistische Mechanik und Thermodynamik gebracht. Wie aus der Seitenzahl sofort zu erkennen ist, konnte alles nur mehr im Sinne eines Repertoriums dargestellt werden. Demzufolge sind ganze Kapitel lediglich Berichte über Resultate (beispielsweise der Abschnitt über Transportvorgänge). Es wird die Methode von Boltzmann und Gibbs verwendet. Das Buch steht demnach auf einem anderen Boden als die mehr das physikalische Verständnis fördernde Darstellung von K. F. Herzfeld (Müller-Pouillet, Bd. III, 2. Hälfte: Kinetische Theorie der Wärme), wo diese Methode nur im Anhang kurz berührt wird. Für den Chemiker erscheint deshalb die im übrigen umfangreichere Darstellung Herzfelds geeigneter. Von einem photochemischen Kapitel und einigen Besonderheiten bei Tolman abgesehen, sind die Inhalte der beiden Bücher fast die gleichen, so dass auf ein ausführlicheres Referat des Inhalts verzichtet werden kann. *M. Kröger.*

Elementare Quantenmechanik, von M. Born und P. Jordan. 434 Seiten. Julius Springer, Berlin 1930.

Dieses Buch stellt sich die Aufgabe, die Quantenmechanik mit „elementaren" Mitteln darzustellen, worunter — wie im Vorwort gesagt wird — die Beschränkung auf der Hauptsache nach algebraische Methoden gemeint sein soll. Angesichts der Tatsache, dass bereits eine Anzahl zusammenfassender Darstellungen existieren, welche fast ausschliesslich sich der wellenmechanischen Methoden bedienen, ist es sehr zu begrüssen, dass durch dieses Buch Gelegenheit gegeben ist, die Quantenmechanik von der Seite aus kennen zu lernen, wie sie vor allem in Göttingen und Kopenhagen im engen Anschluss an den Bohrschen Korrespondenzgedanken entwickelt wurde. Vom pädagogischen Standpunkt aus ist dieser Weg in mancher Hinsicht vorzuziehen, denn, wenn auch die wellenmechanische Methode den Vorteil grösserer Kürze und (scheinbarer) Anschaulichkeit hat, so kommt man nicht daran vorbei, sich ihrem Grundgedanken zunächst einmal anzuvertrauen als einem genialen Einfall, dessen Tragfähigkeit sich erst in der Folge herausstellt. Dagegen ist die sogenannte matrizenmässige Fassung der Quantenmechanik in schulmässiger systematischer — darum nicht minder genialen — Einkreisung schrittweise und in engem Anschluss an die Tatsachen (*He*-Atom, anomaler Zeeman-Effekt, Dispersionstheorie, Intensitätsregeln) schliesslich als reife Frucht entstanden. Aus dieser zwangsläufigen Entwicklung eines Gedankens kann man nicht genug lernen wollen, auch wenn manches, was in jener stürmischen, scheinbar phantastischen und doch so zielbewussten Forschungsperiode um 1925 gedacht wurde, nicht von bleibendem Wert gewesen ist. Diese pädagogische Aufgabe konnte von keiner berufeneren Seite als den Verfassern dieses Buches, welche im Mittelpunkte dieser Forschungsrichtung standen, unternommen werden. Um so mehr ist es schade, dass diese recht eigentlich physikalischen Gedanken in der Darstellung etwas in den Hintergrund treten. Erst im letzten Drittel des Buches findet der Leser die grundlegendsten Fragen der physikalischen Ausdeutung der Theorie ausführlicher erörtert, und zwar unmittelbar sogleich in ihrer abgeklärtesten Form, wie sie von Weyl und v. Neumann gegeben wurde, und welche hier eine besonders präzise und eingehende Wiedergabe erfährt.

Das Buch sieht seine pädagogische Aufgabe in anderer Richtung, vor allem in der Klarheit der mathematischen Methode, und hierin ist in der Tat ein ausserordentlicher Fortschritt der Darstellung erzielt. Man findet wirklich einmal einigermassen lückenlos den umfangreichen Apparat des für die Quantenmechanik charakteristischen mathematischen Kalküls ausführlich auseinandergesetzt; dass die Beschränkung auf diskrete Spektren die Anwendungen desselben gerade in vielen Punkten problematisch macht, ist nicht zu vermeiden, aber dafür gewinnt die Darstellung ungemein an Durchsichtigkeit.

Die Methode zeigt sich bei der Darstellung der Drehimpulssätze und überhaupt der Erhaltungssätze in ihrem eigentlichen Element. In dem anschliessenden Kapitel, welches einer umfassenden störungstheoretischen Behandlung der magnetooptischen und elektrooptischen Phänomene gewidmet ist, empfindet man es indes als etwas unbefriedigend, dass die ganze Störungsuntersuchung insofern in der Luft schwebt, als die Behandlung des ungestörten Atoms selbst, an welchem die betreffenden Phänomene stattfinden sollen, mit den Methoden der Matrixformulierung bisher nicht bewältigt werden konnte.

Eine sehr lesbare ausführliche Darstellung der Quantentheorie des Lichtes bildet den Abschluss des Bandes.

Man wird sehr bedauern, dass grundlegende Gesichtspunkte der Theorie auf einen erst in Aussicht gestellten späteren Band aufgeschoben sind. Denn dieses Buch wäre durch seine Gründlichkeit und seiner ganzen Anlage nach dazu geschaffen, als eine klassische Darstellung der Quantenmechanik von Anfängern studiert zu werden, wäre nicht die formale Beschränkung, die sich die Darstellung auferlegt und bis ans Ende festhält, so einschneidend, dass das durch diesen 1. Band allein entworfene Bild einseitig bleibt. Wer ein Buch von über 400 Seiten Quantenmechanik durchstudiert hat, möchte gern auch etwas über PAULI-Prinzip, Elektronenspin, Dualismus zwischen Korpuskel und Welle erfahren haben. Das Buch ist nicht in der Absicht geschrieben, dem Anfänger als ausschliessliche Einführung in die Quantenmechanik zu dienen; der Kreis von Lesern jedoch, an den sich die Darstellung richtet, wird der gewaltigen Leistung, die in diesem vorläufig als Torso sich darbietenden Bande vollbracht worden ist, gerecht werden und aus der Lektüre desselben reiche Anregung schöpfen. *F. London.*

Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie, von O. HALPERN und H. THIRRING (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften VII, VIII). 188 Seiten. Berlin 1928/29.

Diese zusammenfassende kurze Darstellung gibt einen nicht ins Einzelne gehenden, aber darum durchaus nicht oberflächlichen Überblick in die Grundgedanken der Theorie und ihrer wichtigsten Anwendungen. Überall ist der Nachdruck auf die physikalische Fragestellung gelegt; die Form ist mehr die einer Mitteilung als der Begründung, was den Wert des Aufsatzes nicht vermindert, ihn im Gegenteil für eine erste Orientierung ausserordentlich empfiehlt. Einige Gebiete, bei denen der mathematische Formalismus eine grössere Rolle spielt, wie gruppentheoretische Behandlung des Mehrkörperproblems, Emissions- und Absorptionstheorie, befinden sich ausserhalb des Rahmens, den sich diese Darstellung steckt. Besonderer Nachdruck ist auf eine ausführliche Diskussion der Interpretationsfragen gelegt; schade, dass die schöne und grundlegende Formulierung der statistischen Deutung von WEYL und v. NEUMANN in dem Artikel nicht mehr Platz gefunden hat.

F. London.

Quantum Mechanics, by E. U. CONDON and P. M. MORSE. 250 Seiten. McGraw-Hill, London 1929.

Dieses Buch, frisch und lebendig geschrieben, hat auch für den deutschen Leser ein gewisses Interesse durch die zahlreichen Beispiele und die Freude am Konkreten; zahlreiche graphische Darstellungen, explizite numerische Angaben geben dem Leser stets das Gefühl, in einer Welt der Wirklichkeiten zu sein, was man in vielen der heutigen Darstellungen der Quantenmechanik allzuoft vergisst. Tieferliegende Dinge, wie statistische Deutung, gruppentheoretische Methoden, Amplitudenquantelung, relativistische Theorie sind unberücksichtigt gelassen bzw. nur ganz oberflächlich angedeutet, wodurch indes der Wert des Buches als Nachschlagewerk nicht vermindert ist. *F. London.*

Untersuchungen über die Viscosität bituminöser Stoffe und deren gesetzmässige Zusammenhänge, von K. A. Hoepfner. Mitteilungen der Strassenbauforschungsstelle Ostpreussen an der Technischen Hochschule Danzig, Heft 2. Carl Heymanns Verlag, Berlin 1930.

Zur Beurteilung bituminöser Stoffe ist die genaue Kenntnis ihrer Viscosität bei bestimmten Temperaturen von fundamentaler Wichtigkeit. Es werden daher in der Praxis zur Feststellung von Kennzahlen für diese Grösse eine Reihe von Bestimmungsverfahren angewandt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind indessen nicht direkt miteinander vergleichbar, wodurch häufig Irrtümer verursacht werden.

Für diejenigen Bitumina, die beim Strassenbau Anwendung finden, ist eine Kennzahl von besonderer Bedeutung: „der Erstarrungspunkt".

Eines der beachtlichsten Ergebnisse vorliegender Untersuchungen dürfte daher die Ausarbeitung einer exakten Methode (gemeinsam mit Metzger) zur Bestimmung dieses Punktes sein.

In einer schmalen, kreisringförmigen Rinne befindet sich das zu prüfende Bitumen. In die Masse ist die Lötstelle eines Eisenkonstantandrahtes eingebettet. Die zweite Lötstelle dieser Drahtschleife taucht in eine Vergleichsflüssigkeit, deren Temperatur konstant gehalten wird. Der Asphaltbehälter ist von einem Mantelgefäss umgeben, das mit stark gekühltem Alkohol gefüllt ist. Während sich diese Flüssigkeit langsam erwärmt, wird der fliessende thermoelektrische Strom von Zeit zu Zeit gemessen und die der jeweiligen Stromstärke entsprechende Temperatur berechnet. Parallel mit diesen Bestimmungen wird die Viscosität der Masse an den verschiedensten Stellen mit Hilfe einer empfindlichen Penetrationsvorrichtung festgestellt. Eine weitere wichtige Kennzahl für Bitumina ist der „Erweichungspunkt". Es gelingt nun bei den meisten Asphalten, diese Grösse mit Hilfe des auf obigem Wege erhaltenen Erstarrungspunktes und einer zweiten Konstante, dem sogenannten „Tropfpunkt", verhältnismässig genau zu berechnen. Hierdurch ist eine Möglichkeit gegeben, den auf experimentelle Weise ermittelten Erweichungspunkt an der berechneten Grösse zu kontrollieren. Von besonderem Werte dürfte es schliesslich sein, dass man auf Grund der in dieser Arbeit niedergelegten experimentellen Ergebnisse sogenannte Hoepfner-Metzgersche Viscositätskennlinien für die Spanne Erstarrungspunkt-Tropfpunkt konstruieren kann, die ein übersichtliches und einheitliches Bild von den Viscositätseigenschaften eines Bitumens geben.

Beck.

Berichtigung.

Infolge eines bedauerlichen Versehens wurde die Arbeit von A. Wassermann in Z. physikal. Ch. (A) **149**, 223. 1930:

„Grenzpotential und Reaktionen an Oberflächen.
I. Die Reduktion von Permanganat durch Kohle."

weder im Inhaltsverzeichnis auf der Umschlagseite des Heftes 3 noch im Bandinhalt aufgenommen.